

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294788

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41J 2/21

B41M 5/00

(21)Application number : 2000-115460

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.2000

(72)Inventor : SUZUKI JUNJI

YAMASHITA KUNICHI

ICHIZAWA NOBUYUKI

HIRAOKA EISUKE

YAMASHITA YOSHIRO

HASHIMOTO TAKESHI

(54) COLOR INK SET FOR INK JET RECORDING AND INK JET RECORDING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color ink set for ink-jet recording that when an ink comprising a black pigment excellent in water resistance and light fastness is used in combination, has a fast drying time and can satisfy good drying properties, adequate optical density and good image quality required for a black color image and provide an ink-jet recording method using the color ink set.

SOLUTION: The color ink set for ink-jet recording comprises black ink and at least three color inks of cyan, magenta and yellow, wherein the black ink comprises carbon black, water and a water-soluble organic solvent and each color ink to be printed in a printing region of the black ink a coagulating agent-containing color ink comprising a colorant, water and a water-soluble organic solvent with a coagulating agent capable of coagulating at least any one of the components of the black ink and wherein both of the black ink and the color ink have a drying time of not more than 5 sec. on the surface of plain paper. The ink-jet recording method uses the color ink set.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the ink-jet record which forms a color picture in a recorded material front face using the ink set containing the ink of four or more colors which contains the color ink and black ink of cyanogen, a Magenta, and three colors of yellow at least It is the color ink set for ink-jet record used for the ink-jet record method of printing at least 1 color of the aforementioned color ink to the printing area of the aforementioned black ink. the aforementioned black ink Carbon black, The color ink which the drying time in a regular paper front face is 5 or less seconds, and is printed to the printing area of the aforementioned black ink including water and a water-soluble organic solvent A coloring material, The color ink set for ink-jet record characterized by what the drying time in a regular paper front face is flocculant content color ink for 5 or less seconds, including water, a water-soluble organic solvent, and the flocculant that makes one component of the aforementioned black ink condense.

[Claim 2] The ink-jet record method characterized by making a recorded material front face fly, printing each ink of the color ink set for ink-jet record according to claim 1, being the ink-jet record method which records a full color picture, and printing the flocculant content color ink of at least 1 color to the printing area of black ink.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the color ink set for ink-jet record and the ink-jet record method which are used for the recording devices (a printer, a copying machine, facsimile, word processor, etc.) of an ink-jet method.

[0002]

[Description of the Prior Art] From a nozzle, a slit, or a porosity film, the principle of ink-jet record makes a liquid or melting dry ink breathe out, and records on recorded materials, such as paper, cloth, and a film. Various kinds of methods, such as the so-called heat ink-jet method which makes ink breathe out using the pressure produced by forming a foam and making it grow up with the so-called charge control system which makes ink breathe out as a method of carrying out the regurgitation of the ink using the electrostatic attraction force, the method which makes ink breathe out using the oscillating pressure of a piezoelectric device, and heat, are proposed, and a very high definition picture can be acquired by these recording methods.

[0003] It is small and examination is energetically performed from having advantages, such as cheapness and calm nature, recently, not only the black monochrome printer by which the so-called good qualities of printed character, such as a report form and a copy paper, are obtained but many color printers recordable full color are usually marketed in the paper, and the recording device of an ink-jet recording method occupies a big position in the field of a recording device.

[0004] Ink for ink-jet record used for these ink-jets recording device (it may only be hereafter called "ink") (1) The high resolution which bleeds in the paper and does not have a fogging, and a picture uniform at high concentration are acquired, (2) The blinding by ink dryness in a nozzle nose of cam does not occur, but properties, like always good [regurgitation responsibility and regurgitation stability], that the drying property of ink is good in (3) in the paper, that the robustness of (4) pictures is good, and (5) mothball stability is good are required. Especially, with improvement in the speed of printing speed, even if it prints in regular papers, such as a copy paper, dryness of ink is quick and the ink which is high definition is demanded.

[0005] Although the ink which mainly made the color the coloring material is used as a coloring material of the ink for ink-jet record, it was inferior to the water resistance of a picture, and lightfastness, and in order to solve these problems, examination of the ink for ink-jet record which made the pigment the coloring material has been advanced. The way a pigment essentially uses a dispersant for water as a method of distributing stably in eye an insoluble hatchet and ink, and the method using the pigment in which self-distribution is possible without a dispersant are proposed. For example, in JP,8-3498,A or the ***** No. 510862 [ten to] official report, the method and ink which hydrophilicity--ization-process a pigment without using a dispersant are indicated.

[0006] On the other hand, corresponding to improvement in the speed of printing speed, the method of making dryness of ink quick has also been advanced for examination. For example, in JP,11-181341,A, the method [surface tension] using the ink of 40 or less mN/m is indicated including the pigment and surfactant in which self-distribution is possible.

[0007] Moreover, the method of raising the permeability of ink also as a means to solve the problem of the blot generated between different colors was examined. For example, in JP,6-136309,A, the method using the ink set whose black ink color ink is color ink containing the surfactant which gives permeability, and is pigment ink is indicated. However, if the permeability of ink is raised and dryness is made quick, although the problem of the blot generated between different colors is solvable, there is a problem that the optical density of a picture falls or quality of image tends to deteriorate. The ink set and the record method of satisfying a good drying property, sufficient optical density, and good quality of image about the black picture used [especially] abundantly in written form etc. are not acquired.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, even if the ink containing the black pigment excellent in water resistance and lightfastness is used for this invention, its drying time of ink is quick, and a good drying property, sufficient optical density, and good quality of image are satisfied about a black picture, and it aims at offering the ink set for color ink-jet record and the ink-jet record method of filling with a dimension also with other still higher demand characteristics.

[0009]

[Means for Solving the Problem] Wholeheartedly, as a result of examination, this invention person etc. finds out that the above-mentioned technical problem is solvable with the following this inventions, and came to complete this invention. Namely, the color ink set for ink-jet record of this invention In the ink-jet record which forms a color picture in a recorded material front face using the ink set containing the ink of four or more colors which contains the color ink and black ink of cyanogen, a Magenta, and three colors of yellow at least It is the color ink set for ink-jet record used for the ink-jet record method of printing at least 1 color of the aforementioned color ink to the printing area of the aforementioned black ink. the aforementioned black ink Carbon black, The color ink which the drying time in a regular paper front face is 5 or less seconds, and is printed to the printing area of the aforementioned black ink including water and a water-soluble organic solvent A coloring material, The drying time in a regular paper front face is characterized by what is been flocculant content color ink for 5 or less seconds, including water, a water-soluble organic solvent, and the flocculant that makes one component of the aforementioned black ink condense.

[0010] Coexistence with the good drying property of a picture and sufficient black picture concentration is realizable using the color ink set for ink-jet record of this invention by printing the flocculant content color ink of at least 1 color to the printing area of the black ink which forms a black picture. This reason is guessed as follows.

[0011] The flocculant contained in the flocculant content color ink printed in the printing area of black ink Because the component of either of the black ink which permeated a recorded material front face and the surface section, and was printed before printing of the aforementioned flocculant content color ink or after printing condenses in a recorded material front face and the surface section by the aforementioned flocculant Osmosis of the carbon black which is the coloring material of black ink is suppressed, and it stops near the front face of a recorded material, and though it permeates at high speed, it is thought that picture concentration does not fall.

[0012] It is desirable that they are the water soluble resin contained as a dispersant in black ink besides carbon black or the water-soluble polymer separately added in black ink as a component to condense as a component in the black ink condensed by the flocculant contained in flocculant content color ink. Moreover, as carbon black, it is desirable that it is a self-distributed pigment.

[0013] On the other hand, the ink-jet record method of this invention is the ink-jet record method which a recorded material front face is made to fly, prints each ink of the color ink set for ink-jet record of the above-mentioned this invention, and records a full color picture, and is characterized by printing the flocculant content color ink of at least 1 color to the printing area of black ink.

[0014] As for the flocculant content color ink printed to the printing area of black ink, it is desirable to print in advance of printing of black ink. As an amount of the flocculant content color ink printed to the printing area of black ink, it is desirable that it is fewer than the amount of printing of black ink per printing area.

[0015] It is desirable that it is the method which heat energy is made to act on these ink, forms an ink drop as a method of printing by flight of black ink and color ink, and forms a picture on a recorded material. As for formation of an ink drop, at this time, it is desirable that it is what heat energy is made to act on ink by two or more pulse impression, and forms one ink drop.

[0016] As one ink drop measure of black ink and color ink, it is desirable that they are 20 or less ngs, and it is desirable for there to be more an ink drop measures of black ink than one ink drop measure of color ink.

[0017]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The color ink set for ink-jet record of this invention In the ink-jet record which forms a color picture in a recorded material front face using the ink set of four or more colors which contains the color ink and black ink of cyanogen, a Magenta, and three colors of yellow at least It is the color ink set for ink-jet record used for the ink-jet record method of printing at least 1 color of the aforementioned color ink to the printing area of the aforementioned black ink. the aforementioned black ink Carbon black, The color ink which the drying time in a regular paper front face is 5 or less seconds, and is printed to the printing area of the aforementioned black ink including water and a water-soluble organic solvent A coloring material, The drying time in a regular paper front face is characterized by what is been flocculant content color ink for 5 or less seconds, including water, a water-soluble organic solvent, and the flocculant that makes one component of the aforementioned black ink condense.

[0018] Carbon black, water, and a water-soluble organic solvent and ** are contained in the black ink used for a [black ink and color ink] this invention at least. Moreover, either of the components contained in the black ink used for this invention is condensed by the flocculant contained in the below-mentioned flocculant content color ink (this component is hereafter called "a floc-ed").

[0019] On the other hand, a coloring material, water, and a water-soluble organic solvent and ** are contained in the color ink used for this invention at least. Moreover, the flocculant which makes one component of the aforementioned black ink (floc-ed) condense is contained in at least 1 color of the color ink used for this invention.

[0020] Furthermore, a dispersant, a penetrating agent, a urea and/or a urea derivative, pH regulator, and other additives may be contained in the color ink (hereafter, both may be doubled and it may only be called "the ink used for this invention") used for the black ink and this invention which are used for this invention if needed. Hereafter, it explains for every constituent first and the manufacture method of the ink used for the physical properties and this invention of ink which are used for this invention next is explained.

[0021] (Carbon black) As carbon black contained in the black ink used for this invention Carbon black pigments, such as furnace black, lamp black, acetylene black, and channel black, are desirable. For example, Raven7000, Raven5750, Raven5250, Raven5000ULTRAI, Raven3500, Raven2500ULTRA, Raven2000, Raven1500, Raven1255, Raven1250 and Raven1200, Raven1190ULTRAI, Raven1170, Raven1080ULTRA, Raven1060ULTRA, Raven790ULTRA, Raven780ULTRA, Raven760ULTRA (above the Colon Behan carbon company make), Regal400R, Regal330R, Regal660R, Mogul L, Monarch 700 Monarch 800 Monarch 880 Monarch 900 Monarch 1000 Monarch 1100 Monarch 1300 Monarch 1400 (above Cabot Corp. make), Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35 Printex U, Printex V, Printex 140U, Printex 140V, Special Black6, Special Black 5 Special Black 4A, Special Black4 (above Degussa make), No.25, No.33, No.40, No.47, No.52, No.900, No.2300, MCF-88, MA600, MA7, MA8, MA100 (above Mitsubishi Chemical make), etc. can be used. Moreover, the carbon black pigment newly compounded for this invention may be used.

[0022] You may use together magnetic-substance particles, titanium blacks, etc., such as a magnetite and a ferrite, to these carbon black pigments. You may use together metallic luster pigments, such as specific color pigments, such as cyanogen, a Magenta, the three-primary-colors pigment of yellow, red, green, blue, tea, and white, gold, and silver, a colorless extender, a plastics pigment, etc.

[0023] As carbon black used for this invention, it is desirable that it is a self-distributed pigment. A self-distributed pigment means the pigment which can be distributed in a solvent in person, without including the so-called dispersants, such as a surfactant and a macromolecule dispersant. Generally, a self-distributed pigment has a hydrophilic functional group on a front face. In this invention, it is checked by the following self-dispersibility examinations whether a pigment (carbon black) is "self-distributed type."

[0024] - Add the pigment which becomes self-dispersibility examination underwater with the measuring object, make it distribute without a dispersant using an ultrasonic homogenizer, a nano mizer, a Micro fluidizer, a ball mill, etc., dilute with water and prepare a dispersing element so that early pigment concentration may become about 5%. Early pigment concentration and the 100 early of the aforementioned dispersing elements are put into the glass bottle of 40mm of diameters, and the pigment concentration of the management will be measured after gentle placement for one day. And when the pigment concentration after the one-day gentle placement to early pigment concentration was 98% or more comparatively (a "self-dispersibility index" is called hereafter.), it was estimated that it was "self-distributed type."

[0025] If there are methods of any being sufficient and asking others for pigment concentration correctly, such as the method of especially the measuring method of pigment concentration not being limited at this time, but making dry a sample, and measuring a solid content and the method of diluting to suitable concentration and searching for from permeability, of course, it is good also by the method.

[0026] A well-known method and the method of a gap newly invented can also be used for the method of introducing a hydrophilic functional group into a pigment. For example, the newly developed method besides well-known methods, such as processing by coupling agents, such as oxidation treatment by oxidizers (for example, a nitric acid, a permanganate, dichromate, a hypochlorite, an ammonium persulfate, a hydrogen peroxide, ozone, ozone water, etc.), sulfonation agent processing, and a silane compound, polymer graft-ized processing, plasma treatment, and processing with a diazonium salt compound with a hydrophilic radical, can also be used, and these methods may be combined. By control of processing concentration, time, etc., adjustment of the amount of a hydrophilic functional group is possible, and can also adjust the surface functional group of the self-distribution pigment of marketing by the denaturation of esterification etc.

[0027] As a self-distributed pigment of marketing which can be preferably used for this invention, it is MICROJET

(BONJET). BLACK CW-1 (Orient chemical-industry company make), CAB-O-JET200 (Cabot Corp. make), CAB-O-JET300 (Cabot Corp. make), etc. are mentioned. The self-dispersibility index of each self-distributed pigment of these marketing is 100%.

[0028] the content of these carbon black in the black ink used for this invention -- the total amount of ink -- receiving -- desirable -- 0.1 - 10% of the weight of the range -- more -- desirable -- 1 - 7% of the weight of the range -- it is 1 - 5% of the weight of a range still more preferably If the content of carbon black increases, blinding nature when water evaporates at the nozzle nose of cam will get worse. Moreover, sufficient concentration is not obtained, though natural, if there are few contents conversely.

[0029] (Coloring material) As a coloring material contained in the color ink used for this invention, although both a color and a pigment can be used, the color which is easy to obtain the color picture excellent in coloring is used preferably. In a color, a water soluble dye is desirable. Although any, such as acid dye, direct dye, basic dye, and a reactive dye, are sufficient as a water soluble dye, they are acid dye and direct dye more preferably.

[0030] As the aforementioned color, for example C. The I. direct blue -1, -2, -6, -8, -22, -34, -70, -71, -76, -78, -86, -112, -142, -165, -199, -200, -201, -202, -203, -207, -218, -236, -287, C. -- the I. direct red -1, -2, -4, -8, -9, -11, -13, -15, -20, -28, -31, -33, -37, -39, -51, -59, -62, -63, -73, -75, -80, and -- 81, -83, -87, -90, -94, -95, and -99 -- - 101, -110, -189, -227, [0031] C. The I. direct yellow -1, -2, -4, -8, -11, -12, -26, -27, -28, -33, -34, -41, -44, -48, -58, -86, -87, -88, -135, -142, -144, the C.I. acid blue -1, -7, -9, -15, -22, -23, -27, -29, -40, -43, -55, -59, -62, -78, -80, -81, -83, -90, -102, -104, -111, -185, -249, -254, [0032] C. The I. acid red -1, -4, -8, -13, -14, -15, -18-21, -26, -35, -37, -52, -110, -144.-180, -249, -257, the C.I. acid yellow -1, -3, -4, -7, -11, -12, -13, -14, -18, -19, -23, -25, -34, -38, -41, -42, -44, -53, -55, -61, -71, -76, -78, -79, -122, etc. are mentioned.

[0033] the content of these colors in the color ink used for this invention -- the total amount of ink -- receiving -- desirable -- 0.1 - 20% of the weight of the range -- more -- desirable -- 1 - 10% of the weight of the range -- it is 1 - 5% of the weight of a range still more preferably If the content of a color increases, blinding nature when water evaporates at the nozzle nose of cam will get worse. Moreover, sufficient concentration is not obtained, though natural, if there are few contents conversely.

[0034] The following are mentioned as the aforementioned pigment. As a pigment of a cyano color C. I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15, C.I.Pigment Blue 15:1, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:4, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue Although the 60th grade is mentioned, it is not limited to these.

[0035] As a pigment of a Magenta color C. I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48, C.I.Pigment Red48:1 and C.I.Pigment Red 57 and C.I.Pigment Red 112 and C.I.Pigment Red 122 and C.I.Pigment Red 123 and C.I.Pigment Red 146, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202, C.I.Pigment Violet Although the 1960th grade is mentioned It is not limited to these.

[0036] As a pigment of a yellow color C. I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 55, C.I.Pigment Yellow 73 and C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow 95, C.I.Pigment Yellow97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow 114, C.I.Pigment Yellow 128 and C.I.Pigment Yellow 129 and C.I.Pigment Yellow 150, C.I.Pigment Yellow 151, C.I.Pigment Yellow 154, C.I.Pigment Yellow 180, C.I.Pigment Yellow The 185th grade mentions. **** It is not limited to these.

[0037] You may use metallic luster pigments, such as specific color pigments, such as red besides cyanogen, a Magenta, and the three-primary-colors pigment of yellow, green, blue, tea, and white, and gold, silver, a colorless extender, a plastics pigment, etc. Moreover, the pigment newly compounded for this invention may be used.

[0038] The self-distributed pigment which introduced the hydrophilic functional group into the front face of these pigments can also be used, and it is desirable in this invention. A well-known method and the method of a gap newly invented can also be used for the method of introducing a hydrophilic functional group. For example, the newly developed method besides well-known methods, such as processing by coupling agents, such as oxidation treatment by oxidizers (for example, a nitric acid, a permanganate, dichromate, a hypochlorite, an ammonium persulfate, a hydrogen peroxide, ozone, ozone water, etc.), sulfonation agent processing, and a silane compound, polymer graft-ized processing, plasma treatment, and processing with a diazonium salt compound with a hydrophilic radical, can also be used, and these methods may be combined. By control of processing concentration, time, etc., adjustment of the amount of hydrophilic functional groups is possible, and can also adjust the surface functional group of the self-distribution pigment of marketing by the denaturation of the esterification etc. In addition, it is as the term of carbon black having described the meaning of the term of "self-distributed type."

[0039] the content of these pigments in the color ink used for this invention -- the total amount of ink -- receiving --

desirable -- 0.1 - 10% of the weight of the range -- more -- desirable -- 1 - 7% of the weight of the range -- it is 1 - 5% of the weight of a range still more preferably If the content of a pigment increases, blinding nature when water evaporates at the nozzle nose of cam will get worse. Moreover, sufficient concentration is not obtained, though natural, if there are few contents conversely. Although these coloring materials can be used even if they are independent, two or more sorts may be mixed or they may be toned to red, blue, and any green custom-made color outside the three primary colors of cyanogen, a Magenta, and yellow.

[0040] As for these coloring materials, it is desirable to remove and refine impurities, such as the impurity mixed by the manufacturing process, for example, a residual oxidizer, a processing agent, and a by-product, and other inorganic impurities and organic impurities. It is more desirable that setting the calcium in ink, iron, and silicon to 10 ppm or less especially, respectively makes it 5 ppm or less preferably. These inorganic impurity contents can be measured for example, by the RF inductively-coupled-plasma-atomic-emission-spectrometry method.

[0041] removal of these impurities is independent in the method of adsorption by methods, such as backwashing by water, and a reverse osmosis membrane, an ultrafiltration membrane, an ion-exchange method, activated carbon, the zeolite, etc. -- or it can carry out by combining

[0042] (Water) Although not limited, in order to prevent that an impurity mixes especially as water contained in the ink used for this invention, it is desirable to use ion exchange water, ultrapure water, distilled water, and ultrafiltration water.

[0043] (Water-soluble organic solvent) As a water-soluble organic solvent contained in the ink used for this invention Ethylene glycol, a diethylene glycol, a propylene glycol, A dipropylene glycol, a butylene glycol, a triethylene glycol, 1,5-pentanediol, 1 and 2, 6-hexane triol, a trimethylol propane, Polyhydric alcohol, such as a glycerol and a polyethylene glycol; Ethanol, Lower alcohols, such as isopropyl alcohol and 1-propanol; A pyrrolidone, Nitrogen-containing solvents, such as a N-methyl-2-pyrrolidone, a cyclohexyl pyrrolidone, and a triethanolamine; Thiodiethanol, A saccharide, its derivatives, etc., such as sulfur-containing solvent; propylene carbonates, such as a CHIOJI glycerol, a sulfolane, and dimethyl sulfoxide, an ethylene carbonate, a glucose, a fructose, a galactose, a mannose, and a xylose; sugar-alcohol; etc. can be used.

[0044] Even if it uses independently, you may mix two or more sorts of these water-soluble organic solvents. the content of a water-soluble organic solvent -- the total amount of ink -- receiving -- desirable -- 1 - 60% of the weight of the range -- it is 5 - 40 % of the weight more preferably

[0045] (Dispersant) When the black ink used for this invention uses carbon black other than a self-distributed pigment for carbon black, and when the color ink used for this invention uses pigments other than a self-distributed pigment for a coloring material, a dispersant can be used in order to distribute a pigment. It is more desirable to be able to use a surfactant and a water soluble resin and to distribute as a dispersant, using a water soluble resin.

[0046] As a water soluble resin used as a dispersant, well-known water soluble resins, such as a polymer obtained by polymerization reaction and a resin of the natural origin, can be used, and a copolymer is used preferably. What copolymerized as a copolymer the monomer which has alpha [at least one sort which constitutes the hydrophilic section of], and beta-ethylene nature unsaturation machine, and the monomer which has alpha [from which the hydrophobic section is constituted / at least one sort of], and beta-ethylene nature unsaturation machine is used preferably. Moreover, the homopolymer of a monomer which has alpha [which has a hydrophilic group], and beta-ethylene nature unsaturation machine can also be used.

[0047] As a monomer which has alpha and beta-ethylene nature unsaturation machine which constitutes the hydrophilic section, the monomer which has a carboxyl group, a sulfonic group, a hydroxyl group, a polyoxyethylene, etc. can be used, and a carboxyl group, a sulfonic group content monomer, for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, an itaconic-acid monoester, a maleic acid, a maleic-acid monoester, a fumaric acid, a fumaric-acid monoester, a vinyl sulfonic acid, a styrene sulfonic acid, sulfonation vinyl naphthalene, etc. are used preferably. Although especially this inner carboxyl group content monomer is desirable and an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, an itaconic-acid monoester, a maleic acid, a maleic-acid monoester, a fumaric acid, a fumaric-acid monoester, etc. are mentioned, it is not limited to these. In addition, the copolymer and homopolymer using the monomer which has these alpha and beta-ethylene nature unsaturation machine may turn into the below-mentioned anionic "floc-ed."

[0048] As a monomer which has alpha and beta-ethylene nature unsaturation machine which constitutes the hydrophobic section, although styrene derivatives, such as styrene, an alpha methyl styrene, and vinyltoluene, vinyl naphthalene, a vinyl naphthalene derivative, acrylic-acid alkyl ester, alkyl methacrylate ester, crotonic-acid alkyl ester, itaconic-acid dialkyl ester, maleic-acid dialkyl ester, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0049] although a limit does not have the weight average molecular weight of the water soluble resin which can be used for the ink used for this invention -- desirable -- the range of 3000-15000 -- it is the range of 4000-7000 more

preferably If molecular weight is inferior to distributed stability with a low and 15000 is exceeded from this range, the viscosity of ink will become high, and it is easy to produce the problem on which the regurgitation nature of ink gets worse.

[0050] Although various kinds of methods are learned as a measuring method of the average molecular weight of a water soluble resin, a definition is given as a value measured by the GPC (gel permeation chromatography) method in this invention.

[0051] As for the dispersant used for the ink used for this invention, it is desirable to be used as a copolymer or its neutralization salt. Although neutralization is neutralized by various kinds of alkalis, it is preferably neutralized by the alkali containing the hydroxide of at least one sort of alkali metal. As a hydroxide of alkali metal, although NaOH, KOH, and LiOH are mentioned, NaOH is desirable especially.

[0052] (Penetrating agent) It is necessary to adjust the ink used for this invention so that the drying time in a regular paper front face may become 5 or less seconds like the after-mentioned, and various kinds of penetrating agents are used. As a penetrating agent, a surfactant and a permeability solvent are desirable. As a kind of surfactant which can be used as a penetrating agent in this invention, various kinds of anionic surfactants, a Nonion nature surfactant, a cation nature surfactant, an amphoteric surface active agent, etc. are mentioned, and they are an anionic surfactant and a Nonion nature surfactant preferably.

[0053] As the aforementioned anionic surfactant, alkylbenzene sulfonates, An alkylphenyl sulfonate, alkylnaphthalenesulfonate, A higher-fatty-acid salt, the sulfate salt of higher-fatty-acid ester, the sulfonate of higher-fatty-acid ester, The sulfate salt of the higher-alcohol ether and a sulfonate, the high-class alkyl sulfo succinate, A polyoxyethylene-alkyl-ether carboxylate, a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, Alkyl phosphate, polyoxyethylene-alkyl-ether phosphate, etc. are mentioned. specifically The dodecylbenzenesulfonic acid salt, an isopropyl naphthalene sulfonate, a monobutyl phenylphenol monochrome sulfonate, a monobutyl biphenyl sulfonate, a monobutyl biphenyl sulfonate, dibutyl phenylphenol disulfon acid chloride, etc. are desirable.

[0054] As the aforementioned Nonion nature surfactant, polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, A sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, Polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, a glycerine fatty acid ester, Polyoxyethylene glycerine fatty acid ester, polyglyceryl fatty acid ester, Sucrose fatty acid ester, polyoxyethylene alkylamine, polyoxyethylene fatty acid amide, An alkyl alkanol amide, a polyethylene-glycol polypropylene-glycol block copolymer, The polyoxyethylene addition product of an acetylene glycol and an acetylene glycol etc. is mentioned. specifically The polyoxyethylene nonylphenyl ether, a polyoxyethylene octyl phenyl ether, A polyoxyethylene dodecyl phenyl ether, polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene fatty acid ester, a sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, The polyoxyethylene addition product of a fatty-acid ARUKI roll amide, a polyethylene-glycol polypropylene-glycol block copolymer, an acetylene glycol, and an acetylene glycol etc. is desirable.

[0055] In addition, biosurfactants, such as fluorochemical surfactants, such as silicone system surfactants, such as a polysiloxane oxyethylene addition product, and a perfluoroalkyl carboxylate, a perfluoroalkyl sulfonate, oxyethylene perfluoro alkyl ether, a SUPIKURISU pole acid, and a rhamnolipid, a lysolecithin, etc. can be used.

[0056] Even if it uses it independently, you may use these surfactants, mixing. Moreover, when dissolution stability etc. is taken into consideration, as for HLB of a surfactant, it is desirable that it is the range of 3-20. The addition of these surfactants has 0.001 - 5 desirable % of the weight to the total amount of ink, and especially its 0.01 - 3 % of the weight is desirable.

[0057] You may use the compound shown by the following formula (1) as a penetrating agent for the ink used for this invention.

$R-O-XnH$ (1)

(Among a formula, R is an alkyl, the alkenyl, alkynyl, a phenyl, alkylphenyl, an alkenyl phenyl, and a functional group chosen from a cycloalkyl machine, and the brown coal prime factors are 4-8.) Moreover, X is oxyethylene or an oxypropylene machine and n is the integer of 1-4.

[0058] As a compound shown by the above-mentioned formula (1), an ethylene glycol monobutyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, the propylene-glycol monobutyl ether, The diethylene-glycol monochrome hexyl ether, the dipropylene-glycol monobutyl ether, The triethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene-glycol monochrome hexyl ether, The diethylene-glycol monochrome cyclohexyl ether, a triethylene-glycol monochrome phenyl ethyl ether, the dioxy propyleneoxy ECHIREMMONOPENCHIRU ether, etc. are mentioned, and the diethylene-glycol monobutyl ether is used preferably.

[0059] To the total amount of ink, it is added in 1 - 20% of the weight of the range, and the compound shown by the above-mentioned formula (1) is more preferably added in 1 - 10% of the weight of the range. The regurgitation becomes unstable at the same time bleeding will get worse conversely, if the content of the compound shown by the

above-mentioned formula (1) exceeds 20 % of the weight. On the other hand, if it becomes less than 1 % of the weight, it will be hard coming to obtain the addition effect.

[0060] (A urea and/or urea derivative) A urea and/or a urea derivative can be added in the ink used for this invention. As this urea and a urea derivative, urea, 1, and 1-dimethyl urea, 1, 3-dimethyl urea, 1, and 1-diethylurea, 1, and 3-diethylurea etc. is mentioned, and a urea is desirable also in this. It is desirable to consider as 1 - 10% of the weight of the range to the total amount of ink as a content of a urea and/or a urea derivative, and it is more desirable to consider as 3 - 8% of the weight of the range. Since a picture blot will increase and concentration will tend to fall if the blinding prevention effect at the nose of cam of a nozzle is not enough and exceeds 10 % of the weight when a content is less than 1 % of the weight, it is not desirable.

[0061] (pH regulator) In order to adjust pH of ink, pH regulator is used for the ink used for this invention if needed. As this pH regulator, buffers for pH, such as bases, such as acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, an acetic acid, a citric acid, oxalic acid, a malonic acid, a boric acid, a phosphoric acid, phosphorous acid, and a lactic acid, a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, a lithium hydroxide, an ammonium hydroxide, a triethanolamine, a diethanolamine, an ethanolamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol, and ammonia, and phosphate, an oxalate, an amine salt, and a good buffer, are illustrated as a desirable

[0062] (Other additives) In the ink used for this invention, other additives contain if needed. Specifically, it is as follows. Crosslinked polymers, such as polymer emulsions, such as a cellulosic [, such as a poly N-vinyl acetamide, polyvinyl alcohol a polyvinyl pyrrolidone, a polyethylene glycol an ethyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose,], polysaccharide and its derivative, other water-soluble polymer, and acrylic polymer emulsion and a polyurethane system emulsion, the poly N vinyl acetamide which constructed the bridge, and acrylic polymer, cyclodextrin, large annular amines, a DENDO reamer, and crown ethers can be used because of property control.

[0063] In addition, well-known antifungal agents, such as a benzoic acid, 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON, and a dehydroacetic acid, antiseptics and an antioxidant, a viscosity controlling agent, an electric conduction agent, an ultraviolet ray absorbent, a chelating agent, etc. can be added if needed.

[0064] (A floc-ed and flocculant) Like previous statement, it becomes the point of this invention that a floc-ed is contained in the black ink used for this invention, and a flocculant is contained in the color ink used for this invention. The floc-ed contained in black ink may be the constituent of one of the above, and may make black ink contain separately the component condensed by the flocculant contained in flocculant content color ink.

[0065] It sets to this invention here. in addition, saying "one component of black ink condenses" By the ratio of the black ink and color ink which are printed in piles on a record medium When both are mixed and one which is contained in black ink of components condenses It is desirable for mean particle diameters, such as carbon black (pigment) contained in black ink, to increase, or to mean that the viscosity of black ink itself increases, and to increase more than the original mean particle diameter or the double precision of viscosity.

[0066] As relation between a flocculant and a floc-ed, related ** whose floc-ed a floc is the relation whose floc-ed a floc is the compound of cation nature and is an anionic compound, or an anionic compound, and is the compound of cation nature is mentioned conversely, for example.

[0067] As a floc-ed contained in black ink Although what thing may be used as long as it is the component condensed by the below-mentioned flocculant contained in at least 1 color of color ink, specifically (1) It is mentioned as what of carbon black, the water soluble resin added as (2) dispersants, and water-soluble polymer [which is independently added as a floc-ed apart from an ink component besides (3)] ** has typical three.

[0068] (1) When a floc-ed is carbon black, the carbon black which is a self-distributed pigment with an anionic hydrophilic group as stated above as anionic carbon black is mentioned as a typical thing. In addition, the carbon black which shows anionic underwater by oxidation treatment etc. is sufficient. As carbon black of cation nature, the self-distributed carbon black which has a cation nature hydrophilic group is mentioned.

[0069] (2) When a floc-ed is a water soluble resin, one which was illustrated as an anionic water soluble resin as a monomer which has alpha and beta-ethylene nature unsaturation machine which constitutes the hydrophilic section as stated above of copolymerization or the homopolymers using the compound are mentioned as a typical thing. The copolymer or homopolymer which contains at least the monomer which has the functional group of cation nature as a water soluble resin of cation nature, polyethyleneimine, polyamine and polyamides, etc. are mentioned.

[0070] (3) When a floc-ed is the water-soluble polymer added separately, a copolymer or a homopolymer etc. which contains at least the monomer which has an anionic functional group as anionic water-soluble polymer is mentioned. A copolymer or a homopolymer etc. which contains at least the monomer which has the functional group of cation nature as water-soluble polymer of cation nature is mentioned.

[0071] On the other hand, although the floc-ed contained in black ink and the flocculant to condense are included in color ink, if it is the matter which may make the floc-ed in black ink condense as this flocculant when mixed with

black ink, it can be used in the range which does not spoil properties, such as the regurgitation nature of color ink, and storage stability.

[0072] Although the amount of the flocculant contained in color ink is not generally decided, it is [that what is necessary is just to set up suitably by relation between the kind of flocculant to be used, and the amount of the black ink on a record medium] desirable to consider as 0.01 - 5% of the weight of the range to the total amount of ink.

[0073] When a floc-ed is anionic, as a flocculant, the polyvalent metallic salt which produces the cation more than divalent, the polymer which has a cation nature machine, and other electrolytes are mentioned. As the aforementioned polyvalent metallic salt, the compound containing polyvalent metal ion, such as aluminum ion, barium ion, calcium ion, a copper ion, iron ion, magnesium ion, manganese ion, nickel ion, tin ion, titanium ion, and zinc ion, is mentioned. In detail, it is used in the form of a salt with organic carboxylic acids, such as the above-mentioned polyvalent metal ion, a hydrochloric acid and bromate, a hydroiodic acid, a sulfuric acid, a nitric acid, a phosphoric acid, a thiocyanic acid, and an acetic acid, oxalic acid, a lactic acid, a fumaric acid, a phthalic acid, a citric acid, a salicylic acid, a benzoic acid, an organic sulfonic acid, etc.

[0074] As the aforementioned polyvalent metallic salt, specifically For example, an aluminum chloride, aluminium bromide, An aluminum sulfate, an aluminium nitrate, a porous alum, An aluminium potassium sulfate, an aluminium acetate, barium chloride, a barium bromide, Iodation barium, a barium oxide, a barium nitrate, CHIOAN acid barium, A calcium chloride, a calcium bromide, iodation calcium, nitrous-acid calcium, A calcium nitrate, a calcium primary phosphate, thiocyanic-acid calcium, Benzoic-acid calcium, a calcium acetate, salicylic-acid calcium, tartaric-acid calcium, A calcium lactate, fumaric-acid calcium, a calcium citrate, a copper chloride, A copper bromide, a copper sulfate, a copper nitrate, copper acetate, ferric chloride, iron bromide, iron iodide, an iron sulfate, Iron nitrate, oxalic acid iron, an iron lactate, fumaric iron oxide, a ferric citrate, a magnesium chloride, A magnesium bromide, magnesium iodide, magnesium sulfate, a magnesium nitrate, A magnesium acetate, a magnesium lactate, a manganese chloride, a manganese sulfate, Manganese nitrate, phosphoric-acid 2 hydrogen manganese, manganese acetate, salicylic-acid manganese, Benzoic-acid manganese, a manganese lactate, a nickel chloride, nickel bromide, a nickel sulfate, nickel nitrate, a nickel acetate, sulfuric-acid tin, a titanium chloride, a zinc chloride, a zinc bromide, a zinc sulfate, zinc nitrate, thiocyanic-acid zinc, zinc acetate, etc. are mentioned.

[0075] Also in these, an aluminum sulfate, a calcium chloride, a calcium nitrate, a calcium acetate, a magnesium chloride, a magnesium nitrate, magnesium sulfate, a magnesium acetate, sulfuric-acid tin, a zinc chloride, zinc nitrate, a zinc sulfate, zinc acetate, an aluminium nitrate, etc. are used preferably.

[0076] The copolymer or homopolymer which contains at least monomer which has functional group of cation nature, for example, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylamino meta-acrylamide, N, and N-dimethylamino acrylamide, a vinylpyridine, a vinyl pyrrolidone, etc. as polymer which has the aforementioned cation nature machine, polyethyleneimine, polyamine, and polyamides are desirable. In addition, various kinds of water-soluble polymer can be used, for example, cation nature sugar, such as a glucosamine and chitosan, acrylic polymer, polyester, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyurethane, etc. are mentioned.

[0077] As the above other than the above "other electrolytes", a monovalent electrolyte, a hydrophobic nonionic surface active agent, a hydrophobic anionic surface active agent, a hydrophobic water-soluble solvent, etc. are mentioned, and these are added more than sufficient amount for making the floc-ed in carbon black condense.

[0078] As an electrolyte of the aforementioned monovalence, the salt of organic acids, such as mineral, such as a sodium chloride, a sodium sulfate, a sodium sulfite, and a sodium nitrate, and an acetic acid, a lactic acid, a benzoic acid, a citric acid, and the alkali matter etc. is mentioned, for example. As the nonionic surface active agent of the aforementioned hydrophobic property, or an anionic surface active agent of the aforementioned hydrophobic property, five or less surfactant is preferably mentioned, for example for HLB ten or less. As a water-soluble solvent of the aforementioned hydrophobic property, ten or less thing is preferably mentioned, for example for SP value 12 or less.

[0079] On the other hand, when a floc-ed is cation nature, as a flocculant, the polymer which has the mineral which produces the anion more than divalent or organic salts, and an anionic machine is mentioned. As the mineral which produces the anion more than divalent [aforementioned], or organic salts, the compound containing a salt with organic carboxylic acids, such as a sulfuric acid, a sulfurous acid, a phosphoric acid, phosphonic acid, and oxalic acid, a fumaric acid, a phthalic acid, a citric acid, a tartaric acid, an organic sulfonic acid, etc. is mentioned. Moreover, when a floc-ed is anionic, the aforementioned electrolytes indicated [*****] can be used.

[0080] Although the following combination can mention as a suitable thing in respect of the stability of ink, the optical density of a black picture, etc. as a combination of the floc-ed contained in black ink, the flocculant contained in color ink, and **, this invention is not limited to these.

[0081] (1) it is carbon black whose floc-ed contained in black ink is a self-distributed pigment with an anionic

hydrophilic group, and the flocculant contained in color ink is at least one chosen from an aluminum sulfate, a calcium chloride, a calcium nitrate, a calcium acetate, a magnesium chloride, a magnesium nitrate, magnesium sulfate, a magnesium acetate, sulfuric-acid tin, a zinc chloride, zinc nitrate, a zinc sulfate, zinc acetate, and an aluminium nitrate -- combining -- [0082] (2) the flocculant contained in black ink is water-soluble polymer with an anionic hydrophilic group, and the flocculant contained in black ink at color ink including the carbon black which is a self-distributed pigment is at least one chosen from an aluminum sulfate, a calcium chloride, a calcium nitrate, a calcium acetate, a magnesium chloride, a magnesium nitrate, magnesium sulfate, a magnesium acetate, sulfuric-acid tin, a zinc chloride, zinc nitrate, a zinc sulfate, zinc acetate, and an aluminium nitrate -- combining -- [0083] (3) the flocculant contained in black ink is water-soluble polymer with an anionic hydrophilic group, and the flocculant contained in black ink at color ink including the general carbon black which is not a self-distributed pigment is at least one chosen from an aluminum sulfate, a calcium chloride, a calcium nitrate, a calcium acetate, a magnesium chloride, a magnesium nitrate, magnesium sulfate, a magnesium acetate, sulfuric-acid tin, a zinc chloride, zinc nitrate, a zinc sulfate, zinc acetate, and an aluminium nitrate -- combining -- [0084] (Physical properties of ink) As for the ink used for this invention, it is indispensable that the drying time in a regular paper front face is 5 or less seconds. If the drying time in a regular paper front face exceeds 5 seconds, it will be easy to generate an irregular blot and the blot between colors, and if a form laps with a printing side, ink will move to the rear face of a form, and fault arises.

[0085] In addition, in this invention, when "the drying time in a regular paper front face" prints the solid picture of the ink of each color on a regular paper front face by the general ink-jet recording device, after printing it, it means time until it piles up paper to a printing picture and a picture is no longer imprinted. A regular paper points out things generally used as a regular paper, such as a copy paper, paper of fine quality, a report form, and a note, here, for example, FX-L paper (Fuji Xerox make), 4024 paper (Xerox Corp. make), etc. are mentioned. What is necessary is to reduce the viscosity and surface tension of ink or just to add a surfactant suitably in ink like previous statement, in order to speed up the drying time of the ink in a regular paper front face.

[0086] As surface tension of the ink used for this invention, it is desirable that they are 40 or less mN/m, and it is more preferably adjusted to the range of 25 - 38 mN/m. Black ink is [25 - 35 mN/m and the color ink of a still more desirable combination] 28 - 38 mN/m. If the surface tension of ink exceeds 40 mN/m, the drying time of ink will become long or it will be easy to generate the problem on which the fixing intensity of a black picture deteriorates.

[0087] As a number-average particle diameter of the particulate material in the black ink used for this invention (mainly particle of carbon black), 15-70nm 15-100nm is more preferably adjusted to the range of 15-60nm still more preferably. By less than 15nm, the viscosity of black ink tends to become [a number-average particle diameter] high, and it becomes easy to generate blinding. On the other hand, if it exceeds 100nm, the preservation stability of black ink will tend to fall.

[0088] Here, it sets to this invention and the particle diameter of a particulate material is a micro truck UPA grading-analysis meter. It is defined as the case where it measures as it is without diluting the black ink used as the measuring object using 9340 (product made from Leeds&Northrup). In addition, the density of carbon black is used for the density of a particulate material for the viscosity of the black ink which serves as the measuring object at viscosity as a parameter inputted at the time of measurement.

[0089] As the number of the particles (mainly particle of carbon black) of 0.5 micrometers or more of particle diameters contained in 1l. of black ink used for this invention, 7.5×10^{10} or less pieces are more preferably adjusted to 5×10^{10} or less pieces. If the number of particles 0.5 micrometers or more exceeds 7.5×10^{10} pieces, the reliability of printing will tend to fall.

[0090] Here, it sets to this invention and a particle number 0.5 micrometers or more is Accusizer(registered trademark) 770. Optical Particle It is defined as the value using Sizer (product made from Particle Sizing Systems) as a measuring device. This measuring device detects the particle which passes a test section using the optical technique.

[0091] Measurement put in black ink 2microl used as the measuring object into the measurement cell, and was performed according to the predetermined measuring method, and it converted into the value in 1l. methods, such as centrifugal separation after making the pigment (carbon black) dispersing element used for ink the state of a water dispersing element, or ink composition, and filtration, -- the particle number of 0.5 micrometers or more of particle diameters -- it can decrease .

[0092] As viscosity of the ink used for this invention, it is desirable to adjust to the range of 1.5 - 5.0 mPa-s, and it is more desirable to adjust to the range of 1.5 - 3.5 mPa-s. When the viscosity of ink is smaller than 1.5 mPa-s, the regurgitation stability of ink falls. On the other hand, when the viscosity of ink is larger than 10 mPa-s, the regurgitation force declines, and it is easy to produce the problem of being hard to recover when blinding is carried out.

[0093] Although it changes with the matter added by ink as conductivity of the ink used for this invention and there is

no ***** generally, generally black ink is preferably adjusted to the range of 0.07 - 0.3 S/m 0.05 to 0.4 S/m, and generally color ink is preferably adjusted to the range of 0.07-1.5S/m 0.05 to 2 S/m. If conductivity separates from these, the preservation stability of ink will tend to deteriorate.

[0094] As pH of the ink used for this invention, 6.0-11.0 are desirable and are 7.5-9.0 more preferably. Less than by 6.0, it is easy to carry out blinding at the nozzle nose of cam, and if pH exceeds 11.0, about a head composition member, it will corrode, or will be easy to dissolve and it will become.

[0095] (The manufacture method of ink) The ink used for this invention is prepared by mixing the constituent of ink. Especially, after in the case of a pigment (carbon black is included) a dispersant adds the pigment of the specified quantity in specified quantity ***** solution, distributes after churning using a disperser enough and removes a big and rough particle by centrifugal separation etc., a coloring material can add each component, such as a predetermined solvent and an additive, can carry out churning mixture, and can prepare by filtering further. Under the present circumstances, the thick dispersing element of a pigment is produced and the method of diluting at the time of ink manufacture can also be used. Or you may make it distribute after mixing a predetermined solvent, water, and a dispersant, using a disperser, after adding a pigment.

[0096] as the above-mentioned disperser -- a commercial thing -- you may use which thing For example, even if a colloid mill, a flow jet mill, a slasher mill, a high speed DISU parser, a ball mill, attritor, a sand mill, a Sand grinder, an ultra fine mill, the Eiger motor mill, dynomill, a pearl mill, an agitator mill, the COBOL mill, 3 rolls, 2 rolls, EKUSUTORYUDA, a kneader, a Micro fluidizer, a laboratory homogenizer, an ultrasonic homogenizer, a high-pressure homogenizer, etc. are mentioned and it uses these independently, you may combine and use.

[0097] Although various kinds of stirring and distributed equipment can be used as mentioned above at the process which distributes a pigment, if the disperser which uses the so-called distributed media, such as balls, such as glass, a ceramic, and a metal, or a bead, is used, an inorganic impurity will mix in many cases in large quantities into pigment dispersion liquid or ink by wear of distributed media and a dispersion cup at trituration of a pigment, and a distributed process. Therefore, use of the distributed equipment which does not use distributed media is desirable. It is desirable that an ultrasonic homogenizer and/or a high-pressure homogenizer distribute especially. It is desirable to distribute, after degassing/deaerator of vacuum length, warming, and marketing perform degassing and deaeration, in case an ultrasonic homogenizer distributes. When the distributed equipment which uses distributed media is used, the mixed inorganic impurity is removed if needed.

[0098] It is desirable after distribution to perform big and rough particle removal by centrifugal separation. After filtration etc. removes a big and rough particle if needed, a predetermined solvent, an additive, etc. are added, filtration after churning mixture is performed, and it considers as ink. Or the water dispersing element of the pigment which carried out distributed processing, a predetermined solvent, an additive, etc. may be added, and after [churning mixture] distributed processing, centrifugal separation, filtration, etc. may remove a big and rough particle.

[0099] At least 1 color of color ink is [the black ink which explained the color ink set for ink-jet record of a [color ink set] this invention above, and] flocculant content color ink as stated above further including cyanogen, a Magenta, and the color ink of three colors of yellow at least. Of course, at least two or more colors of color ink may be flocculant content color ink, and the color ink of all colors may be flocculant content color ink.

[0100] The ink-jet record method of the [ink-jet record method] this invention is the ink-jet record method which a recorded material front face is made to fly, prints each ink of the color ink set for ink-jet record of the above-mentioned this invention, and records a full color picture, and is characterized by printing the flocculant content color ink of at least 1 color to the printing area of black ink. In addition, of course in this invention, "printing" is a concept not only including recording a character but all the things for which all pictures, such as a character, a picture, a sign, a pattern, and a photograph, are recorded on a record medium-ed.

[0101] Although the flocculant content color ink printed to the printing area of black ink is printable after printing of black ink in advance of printing of black ink, it is desirable to print in advance of printing of black ink. As an amount of the flocculant content color ink printed to the printing area of black ink, it is a book. If there are too many amounts of printing, it will become easy to generate deformation of the form which is a recorded material, and the phenomenon from which ink escapes at the rear face.

[0102] Although the ink-jet record method of this invention is applied to the ink-jet record method which records by making an ink drop breathe out from an orifice according to a record signal, about black ink and color ink, it is desirable that the amount of ink (drops drop measure) of per ink drop 1 breathed out piece (1 drops) is 20 or less ngs, it is more desirable that they are especially 15 or less ngs, and it is still more desirable that it is the range of 1-15ng. Moreover, it is desirable that there are more an ink drop measures of black ink than one ink drop measure of color ink. The book that a high-definition picture is acquired without spoiling the drying property of ink because the ink for ink-jet record of this invention makes one ink drop measure these ranges On the other hand, when it prints by the ink drop

measure from which it separated from the above-mentioned range, the improvement effect of quality of image decreases.

[0103] The ink-jet record method of this invention is also applicable to the recording device imprinted on the recorded bodies, such as paper, after printing ink to intermediate field by carrying the recording device which carried the heater for assisting fixing to the paper of ink etc. as well as the usual ink-jet recording device, and middle copy. It is the so-called heat ink-jet method which forms an ink drop using the pressure produced by heating ink, and forming and growing up a foam as a recording method preferably applied to the ink-jet record method of this invention.

[0104] An example of the recording head used for the ink-jet record method of a heat ink-jet method at drawing 1 is shown. Drawing 1 (B) is the cross section with which front view and drawing 1 (C) met the plan, and drawing 1 (A) met the dotted line ab of drawing 1 (B) and drawing 1 (C). In addition, in drawing 1, the direction of arrow B shows the depth direction, and, in the direction of arrow C, the direction of arrow A shows the length direction for the height direction, respectively.

[0105] The glue line 22 formed in the front face by the side of the arrow A of silicon-substrate 12B by polyimide resin pastes up by the epoxy resin, ink passage substrate 12A which becomes the arrow A side front face from silicon further pastes up by the epoxy resin, and the recording head 10 is constituted. Ink passage substrate 12A is beforehand fabricated so that ink passage can be formed, and it forms the 1st passage 14, the 2nd passage 18, and the free passage ways 16 and 20 with the glue line 22 by which patterning was carried out.

[0106] The 1st passage 14 is parallel to the height direction (the direction of arrow A), and is attained from upper surface 12A to the center of abbreviation of the height direction of a main part 12, and is open for free passage with the free passage way 16 parallel to the depth direction (the direction of arrow B). Moreover, the free passage way 16 is open for free passage with the free passage way 20 parallel to the height direction (the direction of arrow A). Furthermore, the free passage way 20 is open for free passage with the 2nd passage 18 which is open for free passage to a delivery 26. Therefore, in the recording head 10, the 1st passage 14, the free passage ways 16 and 20, and the 2nd passage 18 form ink passage as a whole, and the transverse-plane side of the 2nd passage 18 serves as a delivery 26.

[0107] Since the cross-section configuration which started the 2nd passage 18 at the flat surface containing each component of the direction of arrow C and the direction of arrow B serves as a triangle and it is open for free passage with the delivery 26 in the configuration as it is, the transverse-plane configuration of a delivery 26 also serves as a triangle. In the halfway of the 2nd passage 18, rectangular parallelepiped-like notch 22A is formed in the glue line 22, and the heating element 24 as a heating means connected to the controller which is not illustrated is arranged in notch 22A.

[0108] It is heated with the heating element 24 arranged at the halfway of the 2nd passage 18, a foam arises rapidly, and the ink located in the 2nd passage 18 is extruded from a delivery 26 by this, serves as an ink drop, is breathed out, and flies even to a non-illustrated record medium-ed. It fades rapidly and the ink to have been breathed out is filled up via the 1st passage 14 and the free passage ways 16 and 20.

[0109] It is desirable that it is what can perform heating of a heating element 24 by impressing two or more pulses according to a record signal, and heat energy is made to act on ink by two or more pulse impression, and forms one ink drop. In addition, when not recording for blinding prevention, you may carry out the reserve regurgitation of the ink drop.

[0110] As mentioned above, although the composition of the recording head of the recording device of the heat ink-jet recording method by which the ink-jet record method of this invention is applied was mentioned and explained, the composition of the recording head to which the ink-jet record method of this invention is applied is not limited to this.

[0111]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained still more concretely.

[Manufacture of pigment dispersion liquid]

(Pigment dispersion liquid 1) CAB-O-JET300 (Cabot Corp. make, 100% of self-dispersibility indexes) -- pure water -- in addition, after diluting to 10 % of the weight of pigment concentration, at-long-intervals heart separation processing was carried out by 8000prm for 30 minutes, and pigment dispersion liquid were obtained From the obtained result, a part of these pigment dispersion liquid were sampled, the pigment content was computed by carrying out the dry rise of this, and pure water was added so that pigment concentration might become 8% of the weight, and pigment dispersion liquid 1 were prepared.

[0112] (Pigment dispersion liquid 2)

- Styrene / methacrylic-acid copolymer (the copolymerization ratios 50/50 (mol), weight average molecular weight 7500) : The 17.4 weight sections and NaOH (it neutralizes 95% to the acid number) : 4 weight sections and pure water: After heating the mixture of the 78.6 weight sections above-mentioned composition at about 50 degrees C and stirring and dissolving, it filtered with the 1-micrometer membrane filter, and dispersant solution was obtained.

[0113] In addition, it processed for 30 minutes with the ultrasonic homogenizer (output 300W) after churning for 30 more minutes, agitating the carbon black (Monarch 800, Cabot Corp. make, 0% of self-dispersibility indexes) 30 weight section, after adding and stirring the pure water 190 weight section in the obtained dispersant solution 30 weight section. Then, pigment dispersion liquid were obtained by carrying out at-long-intervals heart separation processing of the pure water by 8000rpm after 50 weight ***** stirring for 30 minutes. From the obtained result, a part of these pigment dispersion liquid were sampled, the pigment content was computed by carrying out the dry rise of this, and pure water was added so that pigment concentration might become 8% of the weight, and pigment dispersion liquid 2 were prepared.

[0114] (Pigment dispersion liquid 3) In addition, it processed for 30 minutes with the ultrasonic homogenizer (output 300W) after churning for 30 minutes, having added the polyethylene-glycol-polypropylene-glycol-polyethylene-glycol block-copolymer (molecular weight 3000) 6 weight section to the pure water 100 weight section, and agitating the cyano pigment (C. I.Pigment Blue 15:3, 0% of self-dispersibility indexes) 30 weight section after stirring. Then, pigment dispersion liquid were obtained by carrying out at-long-intervals separation processing of the pure water by 8000rpm after 100 weight ***** stirring for 30 minutes. From the obtained result, a part of these pigment dispersion liquid were sampled, the pigment content was computed by carrying out the dry rise of this, and pure water was added so that pigment concentration might become 8% of the weight, and pigment dispersion liquid 3 were prepared.

[0115] (Pigment dispersion liquid 4) It replaced with the cyano pigment and pigment dispersion liquid 4 as well as pigment dispersion liquid 3 were prepared except having used the Magenta pigment (C. I.Pigment Red 122, 0% of self-dispersibility indexes).

[0116] (Pigment dispersion liquid 5) It replaced with the cyano pigment and pigment dispersion liquid 5 as well as pigment dispersion liquid 4 were prepared except having used the yellow pigment (C. I.Pigment Yellow55, 0% of self-dispersibility indexes).

[0117] After mixed churning, about ** pigment ink, pH was adjusted to 8 by 1 N-NaOH, and the component shown in the [manufacture of ink] following table 1 was filtered by the pore size 2micrometer membrane filter, and about ** color ink, pH was adjusted to 7 by 1 N-NaOH, it filtered by the pore size 0.45micrometer membrane filter, and each ink was prepared.

[0118]

[Table 1]

表 1

	ブラックインク				シアニンインク			マゼンタインク			イエローインク		
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	1	2	3
顔料・染料の別	顔料	顔料	顔料	顔料	染料	顔料	染料	染料	顔料	染料	染料	顔料	染料
顔料分散液1	37.5	—	37.5	37.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
顔料分散液2	—	37.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
顔料分散液3	—	—	—	—	—	37.5	—	—	—	—	—	—	—
顔料分散液4	—	—	—	—	—	—	—	—	37.5	—	—	—	—
顔料分散液5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37.5	—
DB199	—	—	—	—	3	—	3	—	—	—	—	—	—
AR62	—	—	—	—	—	—	—	2.5	—	2.5	—	—	—
DY144	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	2
DEG	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
BCBT	—	—	—	—	4.5	—	4.5	4.5	—	4.5	4.5	—	4.5
尿素	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
界面活性剤	1.5	1	1.5	—	—	1	—	—	1	—	—	1	—
硝酸カルシウム・4水和物	—	—	—	—	3	—	—	3	—	—	3	—	—
酢酸マグネシウム・4水和物	—	—	—	—	—	1	—	—	1	—	—	1	—
アニオンポリマー	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BIT	0.02	0.02	0.02	0.02	—	0.02	—	—	0.02	—	—	0.02	—
水	34.98	35.48	33.98	36.48	63.5	34.48	66.5	64	34.48	67	64.5	34.48	67.5

[0119] * Each sign is the following cable addresses among the above-mentioned table 1.

DB:C.I. -- direct blue AR:C.I. -- acid red DY:C.I. -- direct yellow DEG:diethylene-glycol BCBT:diethylene-glycol monobutyl ether surfactant: -- polyoxyethylene addition product anion polymer [of an acetylene goalie call]: -- sodium salt BIT:1 of styrene / methacrylic-acid copolymer (molecular weight 7000), and 2-bends iso thiazoline-3-ON

[0120] [Physical-properties evaluation which is ink] About the ink of these, the following physical properties were measured and it evaluated. A result is collectively shown in the following table 2.

(Surface tension of ink) In 23 degrees C and the environment of 55%RH, the surface tension of each ink was measured using the UIRU helmet I type surface tension balance.

[0121] (Ink viscosity) Each ink used as the measuring object was put into the measurement container, using the LEO mat 115 (product made from Contraves) as a measuring device, the measuring device was equipped by the predetermined method in the aforementioned measuring device, and ink viscosity was measured. At this time, the measurement temperature of 23 degrees C and the shear rate were set to 1400s⁻¹ as measurement conditions.

[0122] (Drying time of ink) the ink-jet recording device (a heat ink-jet method --) made as an experiment drops drop measure 15ng of black ink, drops drop measure 7ng of color ink, 2.75 microseconds of single pulse printing:pulse width, and the following ink-jet recording device 2 -- being the same -- When the solid picture of the ink of each color was printed on the front face of FX-L paper (Fuji Xerox make) and 4024 papers (Xerox Corp. make), after printing it, time until it piles up each paper to a printing picture and a picture is no longer imprinted was measured.

[0123]

[Table 2]

表 2

	インク表面張力 (mN/m)	インク粘度 (mPa・s)	インクの乾燥時間 (秒)	
			FX-L紙	4024紙
ブラックインク 1	30	2.3	<3	<3
ブラックインク 2	30	2.5	<3	<3
ブラックインク 3	30	2.8	<3	<3
ブラックインク 4	62	2.2	25	35
シアンインク 1	36	2.7	<3	<3
シアンインク 2	30	2.7	<3	<3
シアンインク 3	36	2.1	<3	<3
マゼンタインク 1	37	2.5	<3	<3
マゼンタインク 2	29	2.2	<3	<3
マゼンタインク 3	37	2.5	<3	<3
イエローインク 1	38	2.4	<3	<3
イエローインク 2	30	2.1	<3	<3
イエローインク 3	38	2.4	<3	<3

[0124] Each ink obtained examples 1-6 and the account of the <examples 1-3 of comparison> top was combined as shown in the following table 3, the ink set was produced, and it installed in the ink-jet recording device further in combination as shows the ink set concerned in the following table 3, and printed to FX-L paper (Fuji Xerox make) and 4024 papers (Xerox Corp. make). The printing picture was made into the picture with which the following picture evaluation is presented.

[0125]

[Table 3]

表 3

	インクの種類				重ね印 字密度 (%)	印字装置
	ブラック	シアン	マゼンタ	イエロー		
実施例 1	1	1	1	1	50	2
実施例 2	2	1	1	1	50	2
実施例 3	3	1	1	1	25	1
実施例 4	1	2	2	2	50	1
実施例 5	2	2	2	2	70	1
実施例 6	3	2	2	2	40	1
比較例 1	2	3	3	3	50	2
比較例 2	2	1	1	1	0	2
比較例 3	4	1	1	1	50	1

[0126] Heavy print density (%) is expressed with an amount when solid printing makes 100% the total amount of printing of the color ink printed to the printing area of black ink among the above-mentioned table 3. In addition, the rate of a use rate of the color ink of three colors was set up so that it might become the same. Moreover, the ink-jet

recording device in the above-mentioned table 3 is a prototype, and is the thing of the specification shown in the following table 4.

[0127]

[Table 4]

表4

インクジェット 記録装置		1	2
印字方式		熱インクジェット方式	熱インクジェット方式
ドロッパー 滴量	ブラックインク	38 ng	15 ng
	カラーインク	20 ng	7 ng
印加パルス		複数パルス印字 (7パルス幅0.75 μ s) (メインパルス幅2.0 μ s)	シングルパルス印字 パルス幅2.75 μ s

[0128] (Picture evaluation) The following evaluations were performed about the picture acquired in each above-mentioned example and the example of comparison. A result is collectively shown in the following table 5.

(1) the solid printing section of a picture concentration profit **** picture -- an optical-density total -- X-Rite Picture concentration was measured using MODEL404 (product made from X-Rite). The error criterion is as follows.

O Less than [less than / more than less than / more than more than :1.4O:1.3 1.4 / **:1.2 1.3 / x:1.2] [0129] (2)

Organic-functions evaluation was carried out among the pictures which might permeate between colors about the blot of the color boundary section in black ink, yellow ink and cyano ink, yellow ink and Magenta ink, yellow ink, and the solid picture that carries out ***** contiguity. The error criterion is as follows.

O : **:blot in which a blot is not accepted is [0130] with intense x:blot permissible although it accepts.

[Table 5]

表5

	(1) 画質濃度		(2) 色間滲み	
	FX-L紙	4024紙	FX-L紙	4024紙
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	◎	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	◎	○	○	○
比較例1	△	×	○	○
比較例2	△	×	○	○
比較例3	◎	○	△	△

[0131]

[Effect of the Invention] According to the ink-jet record method using the ink set for ink-jet record of this invention, and this, it becomes printable [a high-definition color picture] from drying at high speed and a high-concentration black picture being acquired.

[Translation done.]

* NOTICES *

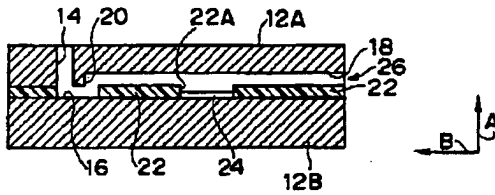
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

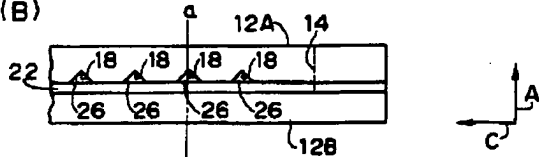
DRAWINGS

[Drawing 1]

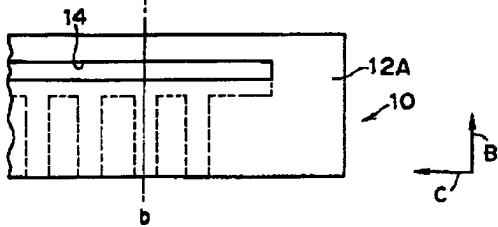
(A)



(B)



(C)



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294788

(P2001-294788A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	A 2 H 0 8 6
2/21			E 4 J 0 3 9
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
			1 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-115460(P2000-115460)

(22) 出願日 平成12年4月17日 (2000. 4. 17)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 鈴木 淳司

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 山下 勲一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用カラーインクセットおよびこれを用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 耐水性、耐光性に優れた黒色顔料を含むインクを使用しても、インクの乾燥時間が速く、黒画像について、良好な乾燥性、十分な光学濃度、および良好な画質を満足し得るカラーインクジェット記録用インクセットおよびインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】 少なくともシアン、マゼンタ、および、イエローの3色のカラーインクと、ブラックインクとを含み、前記ブラックインクが、カーボンブラックと、水と、水溶性有機溶媒と、を含み、前記ブラックインクの印字領域に印字するカラーインクが、色剤と、水と、水溶性有機溶媒と、前記ブラックインクのいずれかの成分を凝集させる凝集剤と、を含む凝集剤含有カラーインクであり、かつ、両インクとも普通紙表面における乾燥時間が5秒以下であることを特徴とするインクジェット記録用カラーインクセットおよびこれを用いたインクジェット記録方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともシアン、マゼンタ、および、イエローの3色のカラーインクと、ブラックインクとを含む4色以上のインクを含むインクセットを用いて被記録材表面にカラー画像を形成するインクジェット記録において、前記ブラックインクの印字領域に、前記カラーインクのうちの少なくとも1色を印字するインクジェット記録方法に使用するインクジェット記録用カラーインクセットであって、

前記ブラックインクが、カーボンブラックと、水と、水溶性有機溶媒と、を含み、かつ、普通紙表面における乾燥時間が5秒以下であり、

前記ブラックインクの印字領域に印字するカラーインクが、色剤と、水と、水溶性有機溶媒と、前記ブラックインクのいずれかの成分を凝集させる凝集剤と、を含み、かつ、普通紙表面における乾燥時間が5秒以下の凝集剤含有カラーインクである、ことを特徴とするインクジェット記録用カラーインクセット。

【請求項2】 請求項1に記載のインクジェット記録用カラーインクセットの各インクを被記録材表面に飛翔させて印字し、フルカラー画像を記録するインクジェット記録方法であって、ブラックインクの印字領域に、少なくとも1色の凝集剤含有カラーインクを印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット方式の記録装置（プリンタ、複写機、ファクシミリ、ワードプロセッサ等）に用いられる、インクジェット記録用カラーインクセットおよびインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録の原理は、ノズル、スリットあるいは多孔質フィルム等から、液体あるいは溶解固体インクを吐出させ、紙、布、フィルム等の被記録材に記録を行うものである。インクを吐出する方法としては、静電誘引力を利用してインクを吐出させる、いわゆる電荷制御方式、圧電素子の振動圧力を利用してインクを吐出させる方式、熱により気泡を形成、成長させることにより生じる圧力を利用してインクを吐出させる、いわゆる熱インクジェット方式等、各種の方式が提案されており、これらの記録方式により、極めて高精細の画像を得ることができる。

【0003】 インクジェット記録方式の記録装置は、小型で安価、静寂性等の利点を有することから精力的に検討が行われ、最近では、レポート用紙、コピー用紙等の、いわゆる普通紙上に良好な印字品質が得られる黒色の単色プリンタだけでなく、フルカラー記録が可能なカラープリンタも数多く市販されており、記録装置の分野で大きな位置を占めるようになってきている。

【0004】 これらインクジェット記録装置に使用されるインクジェット記録用インク（以下、単に「インク」という場合がある。）に関しては、（1）紙上でにじみ、かぶりのない、高解像度、高濃度で均一な画像が得られること、（2）ノズル先端でのインク乾燥による目詰まりが発生せず、常に吐出応答性、吐出安定性が良好であること、（3）紙上においてインクの乾燥性が良いこと、（4）画像の堅牢性が良いこと、（5）長期保存安定性が良好であること、などの特性が要求される。特に、印字速度の高速化に伴い、コピー用紙等の普通紙に印字してもインクの乾燥が速く、かつ高画質であるインクが要求されている。

【0005】 インクジェット記録用インクの色剤としては、主として染料を色剤としたインクが用いられているが、画像の耐水性、耐光性に劣り、これらの問題を解決するために顔料を色剤としたインクジェット記録用インクの検討が進められてきた。顔料は本質的に水に不溶なため、インク中に安定に分散させる方法として、分散剤を使用する方法や、分散剤を使用せず自己分散可能な顔料を用いる方法が提案されている。例えば、特開平8-3498号公報や特表平10-510862号公報では、分散剤を使用しないで顔料を親水化処理する方法やインクが開示されている。

【0006】 一方、印字速度の高速化に対応して、インクの乾燥を速くする方法も検討が進められてきた。例えば、特開平11-181341号公報では自己分散可能な顔料と界面活性剤を含み表面張力が40mN/m以下のインクを用いる方法が開示されている。

【0007】 また、異なった色の間で発生する渗みの問題を解決する手段としても、インクの浸透性を高める方法が検討された。例えば、特開平6-136309号公報では、カラーインクが浸透性を付与する界面活性剤を含有する染料インクであり、ブラックインクが顔料インクであるインクセットを用いる方法が開示されている。しかし、インクの浸透性を高め、乾燥を速くすると、異なった色の間で発生する渗みの問題は解決できるが、画像の光学濃度が低下したり、画質が劣化し易いという問題がある。特に文字等で多用される黒画像について、良好な乾燥性、十分な光学濃度、および良好な画質を満足するインクセットおよび記録方法は得られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明は、耐水性、耐光性に優れた黒色顔料を含むインクを使用しても、インクの乾燥時間が速く、黒画像について、良好な乾燥性、十分な光学濃度、および良好な画質を満足し、さらにその他の要求特性も高い次元で満たすことができるカラーインクジェット記録用インクセットおよびインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、以下の本発明により上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明のインクジェット記録用カラーインクセットは、少なくともシアン、マゼンタ、および、イエローの3色のカラーインクと、ブラックインクとを含む4色以上のインクを含むインクセットを用いて被記録材表面にカラー画像を形成するインクジェット記録において、前記ブラックインクの印字領域に、前記カラーインクのうちの少なくとも1色を印字するインクジェット記録方法に使用するインクジェット記録用カラーインクセットであって、前記ブラックインクが、カーボンブラックと、水と、水溶性有機溶媒と、を含み、かつ、普通紙表面における乾燥時間が5秒以下であり、前記ブラックインクの印字領域に印字するカラーインクが、色剤と、水と、水溶性有機溶媒と、前記ブラックインクのいずれかの成分を凝集させる凝集剤と、を含み、かつ、普通紙表面における乾燥時間が5秒以下の凝集剤含有カラーインクである、ことを特徴とする。

【0010】本発明のインクジェット記録用カラーインクセットを用い、黒画像を形成するブラックインクの印字領域に、少なくとも1色の凝集剤含有カラーインクを印字することで、画像の良好な乾燥性と十分な黒画像濃度との両立が実現できる。この理由は次のように推測される。

【0011】ブラックインクの印字領域に印字された凝集剤含有カラーインクに含まれる凝集剤が、被記録材表面および表層部に浸透し、前記凝集剤含有カラーインクの印字前あるいは印字後に印字されたブラックインク中のいずれかの成分が前記凝集剤により被記録材表面および表層部で凝集することで、ブラックインクの色剤であるカーボンブラックの浸透が抑制され、被記録材の表面近傍に留まり、高速で浸透しながらも画像濃度が低下しないものと考えられる。

【0012】凝集剤含有カラーインクに含まれる凝集剤により凝集されるブラックインク中の成分としては、カーボンブラックの他、ブラックインク中に分散剤として含有される水溶性樹脂、あるいは、凝集される成分として別途ブラックインク中に添加された水溶性ポリマーであることが望ましい。また、カーボンブラックとしては、自己分散型顔料であることが望ましい。

【0013】一方、本発明のインクジェット記録方法は、上記本発明のインクジェット記録用カラーインクセットの各インクを被記録材表面に飛翔させて印字し、フルカラー画像を記録するインクジェット記録方法であって、ブラックインクの印字領域に、少なくとも1色の凝集剤含有カラーインクを印字することを特徴とする。

【0014】ブラックインクの印字領域に印字する凝集剤含有カラーインクは、ブラックインクの印字に先立って印字することが望ましい。ブラックインクの印字領域

に印字する凝集剤含有カラーインクの量としては、印字面積当たりブラックインクの印字量より少ないことが望ましい。

【0015】ブラックインクおよびカラーインクの飛翔による印字の方式としては、これらインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を形成し、被記録材上に画像を形成する方式であることが望ましい。このときインク滴の形成は、複数のパルス印加によりインクに熱エネルギーを作用させて1個のインク滴を形成するものであることが望ましい。

【0016】ブラックインクおよびカラーインクの1個のインク滴量としては、20ng以下であることが望ましく、ブラックインクの1個のインク滴量がカラーインクの1個のインク滴量より多いことが望ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のインクジェット記録用カラーインクセットは、少なくともシアン、マゼンタ、および、イエローの3色のカラーインクと、ブラックインクとを含む4色以上のインクセットを用いて被記録材表面にカラー画像を形成するインクジェット記録において、前記ブラックインクの印字領域に、前記カラーインクのうちの少なくとも1色を印字するインクジェット記録方法に使用するインクジェット記録用カラーインクセットであって、前記ブラックインクが、カーボンブラックと、水と、水溶性有機溶媒と、を含み、かつ、普通紙表面における乾燥時間が5秒以下であり、前記ブラックインクの印字領域に印字するカラーインクが、色剤と、水と、水溶性有機溶媒と、前記ブラックインクのいずれかの成分を凝集させる凝集剤と、を含み、かつ、普通紙表面における乾燥時間が5秒以下の凝集剤含有カラーインクである、ことを特徴とする。

【0018】[ブラックインクおよびカラーインク]本発明に用いられるブラックインクには、少なくともカーボンブラックと、水と、水溶性有機溶媒と、が含まれる。また、本発明に用いられるブラックインクに含まれる成分のうちのいずれかは、後述の凝集剤含有カラーインクに含まれる凝集剤により凝集されるものである（以下、かかる成分を「被凝集体」と称する。）。

【0019】一方、本発明に用いられるカラーインクには、少なくとも色剤と、水と、水溶性有機溶媒と、が含まれる。また、本発明に用いられるカラーインクのうちの少なくとも1色には、前記ブラックインクのいずれかの成分（被凝集体）を凝集させる凝集剤が含まれる。

【0020】さらに、本発明に用いられるブラックインクおよび本発明に用いられるカラーインク（以下、両者を合わせて、単に「本発明に用いられるインク」という場合がある。）には、必要に応じて、分散剤、浸透剤、尿素および／または尿素誘導体、pH調整剤、その他の添加剤が含まれてもよい。以下、まず各構成物質毎に説

明し、次に本発明に用いられるインクの物性および本発明に用いられるインクの調製方法について説明する。

【0021】(カーボンブラック) 本発明に用いられるブラックインクに含まれるカーボンブラックとしては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料が好ましく、例えば Raven 7000、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000 ULTRA II、Raven 3500、Raven 2500 ULTRA、Raven 2000、Raven 1500、Raven 1255、Raven 1250、Raven 1200、Raven 1190 ULTRA II、Raven 1170、Raven 1080 ULTRA、Raven 1060 ULTRA、Raven 790 ULTRA、Raven 780 ULTRA、Raven 760 ULTRA (以上コロンビアン・カーボン社製)、Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上キャボット社製)、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black 18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4 (以上デグッサ社製)、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上三菱化学社製) 等を使用することが出来る。また、本発明のために、新たに合成したカーボンブラック顔料でもよい。

【0022】これらのカーボンブラック顔料に対し、マグネタイト、フェライト等の磁性体微粒子やチタンブラック等を併用してもよい。シアン、マゼンタ、イエローの3原色顔料、赤、緑、青、茶、白等の特定色顔料、金、銀色等の金属光沢顔料、無色の体質顔料、プラスチックピグメント等を併用してもよい。

【0023】本発明に用いられるカーボンブラックとしては、自己分散型顔料であることが好ましい。自己分散型顔料とは、界面活性剤や高分子分散剤等の所謂分散剤を含まずに自身で溶媒中に分散可能な顔料のことを言う。一般に、自己分散型顔料は、表面に親水性官能基を有するものである。本発明において、顔料(カーボンブ

ラック)が「自己分散型」であるか否かは、以下の自己分散性試験により確認される。

【0024】・自己分散性試験

水中に測定対象となる顔料を添加し、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、マイクロフルイダイザー、ボールミル等を用いて分散剤無しで分散させ、初期の顔料濃度が約5%になるように水で希釈して分散体を調製する。初期の顔料濃度と、前記分散体100gを径40mmのガラスビンに入れて1日静置後、その上層部の顔料濃度と、を測定する。そして、初期の顔料濃度に対する1日静置後の顔料濃度の割合(以下、「自己分散性指標」と称する。)が98%以上である場合、「自己分散型」とすると評価した。

【0025】このとき、顔料濃度の測定方法は、特に限定されず、サンプルを乾燥させて固形分を測定する方法や、適当な濃度に希釈して透過率から求める方法等いずれでもよく、他に顔料濃度を正確に求める方法があれば、もちろんその方法によってもよい。

【0026】顔料に親水性官能基を導入する方法は、公知の方法や新たに発明されたいずれの方法も使用できる。例えば、酸化剤(例えば、硝酸、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、次亜塩素酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、オゾン、オゾン水等)による酸化処理、スルホン化剤処理、シラン化合物等のカップリング剤による処理、ポリマーグラフト処理、プラズマ処理、親水性基をもつジアゾニウム塩化合物による処理等の公知の方法の他、新たに開発した方法も使用でき、またこれらの方法を組み合わせてもよい。親水性官能基の量の調整は、処理濃度や時間等の制御により可能であり、またエステル化等の変性により市販の自己分散顔料の表面官能基を調整することもできる。

【0027】本発明に好ましく使用できる市販の自己分散型顔料としては例えば、MICROJET (BONJET) BLACK CW-1 (オリエント化学工業社製)、CAB-O-JET 200 (キャボット社製)、CAB-O-JET 300 (キャボット社製) 等が挙げられる。これら市販の自己分散型顔料は、いずれも自己分散性指標が100%である。

【0028】本発明に用いられるブラックインク中のこれらカーボンブラックの含有量は、全インク量に対して好ましくは0.1~10重量%の範囲、より好ましくは1~7重量%の範囲、さらに好ましくは1~5重量%の範囲である。カーボンブラックの含有量が多くなると、ノズル先端で水が蒸発した時の目詰まり性が悪化する。また逆に含有量が少なければ当然ながら十分な濃度が得られない。

【0029】(色剤) 本発明に用いられるカラーインクに含まれる色剤としては、染料および顔料のいずれも使用できるが、発色に優れたカラー画像を得やすい染料が好ましく使用される。染料の中では水溶性染料が好まし

い。水溶性染料は、酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料等のいずれでもよいが、より好ましくは、酸性染料、直接染料である。

【0030】前記染料としては、例えば、C. I. ダイレクトブルー-1、-2、-6、-8、-22、-34、-70、-71、-76、-78、-86、-112、-142、-165、-199、-200、-201、-202、-203、-207、-218、-236、-287、C. I. ダイレクトレッド-1、-2、-4、-8、-9、-11、-13、-15、-20、-28、-31、-33、-37、-39、-51、-59、-62、-63、-73、-75、-80、-81、-83、-87、-90、-94、-95、-99、-101、-110、-189、-227、

【0031】C. I. ダイレクトイエロー-1、-2、-4、-8、-11、-12、-26、-27、-28、-33、-34、-41、-44、-48、-58、-86、-87、-88、-135、-142、-144、C. I. アシッドブルー-1、-7、-9、-15、-22、-23、-27、-29、-40、-43、-55、-59、-62、-78、-80、-81、-83、-90、-102、-104、-111、-185、-249、-254、

【0032】C. I. アシッドレッド-1、-4、-8、-13、-14、-15、-18-21、-26、-35、-37、-52、-110、-144、-180、-249、-257、C. I. アシッドイエロー-1、-3、-4、-7、-11、-12、-13、-14、-18、-19、-23、-25、-34、-38、-41、-42、-44、-53、-55、-61、-71、-76、-78、-79、-122、等が挙げられる。

【0033】本発明に用いられるカラーインク中のこれらの染料の含有量は、全インク量に対して好ましくは0.1~20重量%の範囲、より好ましくは1~10重量%の範囲、さらに好ましくは1~5重量%の範囲である。染料の含有量が多くなると、ノズル先端で水が蒸発した時の目詰まり性が悪化する。また逆に含有量が少なければ当然ながら十分な濃度が得られない。

【0034】前記顔料としては、以下のものが挙げられる。シアン色の顔料としては、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15、C. I. Pigment Blue 15:1、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 15:4、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Pigment Blue 60等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】マゼンタ色の顔料としては、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48、C. I. Pigment Red 48:1、C. I. Pigment Red 57、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Red 123、C. I. Pigment Red 146、C. I. Pigment Red 168、C. I. Pigment Red 184、C. I. Pigment Red 202、C. I. Pigment Violet 1960等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】イエロー色の顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 55、C. I. Pigment Yellow 73、C. I. Pigment Yellow 74、C. I. Pigment Yellow 75、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 93、C. I. Pigment Yellow 95、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 98、C. I. Pigment Yellow 114、C. I. Pigment Yellow 128、C. I. Pigment Yellow 129、C. I. Pigment Yellow 150、C. I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 185等が挙げられ、これらに限定されるものではない。

【0037】シアン、マゼンタ、イエローの3原色顔料のほか、赤、緑、青、茶、白等の特定色顔料や、金、銀色等の金属光沢顔料、無色の体質顔料、プラスチックピグメント等を使用してもよい。また、本発明のために、新たに合成した顔料でもよい。

【0038】これらの顔料の表面に親水性官能基を導入した自己分散型顔料も使用でき、本発明において好ましい。親水性官能基を導入する方法は、公知の方法や新たに発明されたいずれの方法も使用できる。例えば、酸化剤（例えば、硝酸、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、次亜塩素酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、オゾン、オゾン水等）による酸化処理、スルホン化剤処理、シラン化合物等のカップリング剤による処理、ポリマー

グラフト化処理、プラズマ処理、親水性基をもつジアゾニウム塩化合物による処理等の公知の方法の他、新たに開発した方法も使用でき、またこれらの方法を組み合わせてもよい。親水性官能基量の調整は、処理濃度や時間等の制御により可能であり、またエステル化等の変性により市販の自己分散顔料の表面官能基を調整することもできる。なお、「自己分散型」の用語の意義については、カーボンブラックの項で述べた通りである。

【0039】本発明に用いられるカラーインク中のこれらの顔料の含有量は、全インク量に対して好ましくは0.1~10重量%の範囲、より好ましくは1~7重量%の範囲、さらに好ましくは1~5重量%の範囲である。顔料の含有量が多くなると、ノズル先端で水が蒸発した時の目詰まり性が悪化する。また逆に含有量が少なければ当然ながら十分な濃度が得られない。これらの色剤は、単独でも使用できるが、2種以上混合したり、シアン、マゼンタ、イエローの3原色の外、赤、青、緑などのカスタムカラーに調色してもよい。

【0040】これらの色剤は、その製造工程で混入した不純物、例えば残余の酸化剤、処理剤や副生成物等の不純物、その他の無機不純物や有機不純物を除去し、精製することが望ましい。特に、インク中のカルシウム、鉄、珪素をそれぞれ10ppm以下にすることが好ましくは5ppm以下にすることがより好ましい。これらの無機不純物含有量は、例えば高周波誘導結合プラズマ発光分析法により測定することができる。

【0041】これら不純物の除去は、例えば、水洗浄や、逆浸透膜、限外ろ過膜、イオン交換法等の方法、活性炭、ゼオライト等による吸着の方法を単独または組み合わせて行うことが出来る。

【0042】(水) 本発明に用いられるインクに含まれる水としては、特に限定されないが、不純物が混入することを防止するため、イオン交換水、超純水、蒸留水、限外ろ過水を使用することが好ましい。

【0043】(水溶性有機溶媒) 本発明に用いられるインクに含まれる水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリエチレングリコール等の多価アルコール類；エタノール、イソプロピルアルコール、1-プロパノール等の低級アルコール類；ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒；チオジエタノール、チオジグリセロール、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄溶媒；炭酸プロピレン、炭酸エチレン、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、キシロース等の糖類およびその誘導体等；糖アルコール類；等を用いることが出来る。

【0044】これらの水溶性有機溶媒は、単独で用いても、2種以上混合してもよい。水溶性有機溶媒の含有量は、全インク量に対して好ましくは1~60重量%の範囲、より好ましくは5~40重量%である。

【0045】(分散剤) 本発明に用いられるブラックインクが、カーボンブラックに自己分散型顔料以外のカーボンブラックを用いる場合、および、本発明に用いるカラーインクが色剤に自己分散型顔料以外の顔料を使用する場合、顔料を分散させるために分散剤を使用することができる。分散剤としては、界面活性剤、水溶性樹脂が使用でき、水溶性樹脂を使用して分散の方が好ましい。

【0046】分散剤として使用される水溶性樹脂としては、重合反応により得られる重合体や天然由来の樹脂等公知の水溶性樹脂が使用でき、共重合体が好ましく使用される。共重合体としては、親水性部を構成する少なくとも1種の α , β -エチレン性不飽和基を有する単量体と疎水性部を構成する少なくとも1種の α , β -エチレン性不飽和基を有する単量体とを共重合したものが好ましく使用される。また、親水基を有する α , β -エチレン性不飽和基を有する単量体の単独重合体も用いることができる。

【0047】親水性部を構成する α , β -エチレン性不飽和基を有する単量体としては、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、ポリオキシエチレン等を有するモノマー等が使用でき、好ましくはカルボキシル基、スルホン酸基含有モノマー例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホン化ビニルナフタレン等が使用される。この内カルボキシル基含有モノマーが特に好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。なお、これらの α , β -エチレン性不飽和基を有する単量体を用いた共重合体および単独重合体は、後述のアニオン性の「被凝集体」となり得る。

【0048】疎水性部を構成する α , β -エチレン性不飽和基を有する単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、クロトン酸アルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0049】本発明に用いられるインクに使用できる水溶性樹脂の重量平均分子量は、制限はないが、好ましくは3000~15000の範囲、より好ましくは400

0~7000の範囲である。この範囲より分子量が低いと、分散安定性に劣り、15000を越えるとインクの粘度が高くなり、インクの吐出性が悪化する問題が生じやすい。

【0050】水溶性樹脂の平均分子量の測定方法としては、各種の方法が知られているが、本発明においてはGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法で測定される値として定義する。

【0051】本発明に用いられるインクに使用される分散剤は、共重合体またはその中和塩として使用されることが好ましい。中和は各種の塩基性物質により中和されるが、好ましくは、少なくとも1種のアルカリ金属の水酸化物を含む塩基性物質により中和される。アルカリ金属の水酸化物としては、NaOH、KOH、LiOHが挙げられるが、なかでもNaOHが好ましい。

【0052】（浸透剤）本発明に用いられるインクは、後述の如く、普通紙表面における乾燥時間が5秒以下になるように調整する必要があり、各種の浸透剤が用いられる。浸透剤としては界面活性剤や浸透性溶媒が好ましい。本発明において浸透剤として使用できる界面活性剤の種類としては、各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられ、好ましくは、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤である。

【0053】前記アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩およびスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、具体的には、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルビフェニルスルホン酸塩、モノブチルビフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩等が好ましい。

【0054】前記ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アルキルアルカノールアミド、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコ

ポリマー、アセチレングリコール、アセチレングリコールのポリオキシエチレン付加物等が挙げられ、具体的には、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックポリマー、アセチレングリコール、アセチレングリコールのポリオキシエチレン付加物等が好ましい。

【0055】その他、ポリシロキサンオキシエチレン付加物等のシリコーン系界面活性剤や、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテル等のフッ素系界面活性剤、スピクリスボール酸やラムノリビド、リゾレチン等のバイオサーファクタント等も使用できる。

【0056】これらの界面活性剤は、単独で使用するも混合して使用するもよい。また界面活性剤のHLBは、溶解安定性等を考慮すると3~20の範囲であることが好ましい。これらの界面活性剤の添加量は、全インク量に対して0.001~5重量%が好ましく、0.01~3重量%が特に好ましい。

【0057】本発明に用いられるインクには、浸透剤として、下記式（1）で示される化合物を使用してもよい。



（式中、Rは、アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル、アルキルフェニル、アルケニルフェニル、およびシクロアルキル基から選ばれる官能基であり、かつ炭素数が4~8である。また、Xは、オキシエチレンまたはオキシプロピレン基であり、nは1~4の整数である。）

【0058】上記式（1）で示される化合物としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエチルエーテル、ジオキシプロピレンオキシエチレンモノベンチルエーテルなどが挙げられ、好ましくはジエチレングリコールモノブチルエーテルが使用される。

【0059】上記式（1）で示される化合物は、全インク量に対して、好ましくは1~20重量%の範囲で添加され、より好ましくは1~10重量%の範囲で添加される。上記式（1）で示される化合物の含有量が20重量

%を越えると、逆ににじみが悪化すると同時に吐出が不安定になる。一方、1重量%よりも少なくなると、添加効果が得にくくなる。

【0060】(尿素および/または尿素誘導体)本発明に用いられるインクには、尿素および/または尿素誘導体を添加することができる。該尿素および尿素誘導体としては、尿素、1, 1-ジメチル尿素、1, 3-ジメチル尿素、1, 1-ジエチル尿素、1, 3-ジエチル尿素等が挙げられ、このなかでも尿素が好ましい。尿素および/または尿素誘導体の含有量としては、全インク量に対して1~10重量%の範囲とすることが好ましく、3~8重量%の範囲とすることがより好ましい。含有量が1重量%未満の場合、ノズル先端の目詰まり防止効果が十分でなく、10重量%を超えると画像滲みが増え、濃度が低下しやすいため好ましくない。

【0061】(pH調整剤)本発明に用いられるインクには、インクのpHを調整するためにpH調整剤が必要に応じて用いられる。該pH調整剤としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、ホウ酸、リン酸、亜リン酸、乳酸等の酸や水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、アンモニア等の塩基、およびリン酸塩、シュウ酸塩、アミン塩やグッドバッファー等のpH緩衝剤が好ましいものとして例示される。

【0062】(その他の添加剤)本発明に用いられるインクには、必要に応じて、その他の添加剤が含有される。具体的には、以下の通りである。特性制御のためポリN-ビニルアセトアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、多糖類およびその誘導体、その他水溶性ポリマー、アクリル系ポリマーエマルション、ポリウレタン系エマルション等のポリマーエマルション、架橋したポリN-ビニルアセトアミドやアクリル系ポリマー等の架橋ポリマー、シクロデキストリン、大環状アミン類、 dendrimer、クラウンエーテル類等を用いることができる。

【0063】その他必要に応じ、安息香酸、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、デヒドロ酢酸等の公知の防カビ剤、防腐剤や酸化防止剤、粘度調整剤、導電剤、紫外線吸収剤、およびキレート化剤等も添加することができる。

【0064】(被凝集体および凝集剤)既述の如く、本発明に用いられるブラックインクには、被凝集体が含まれ、本発明に用いられるカラーインクには、凝集剤が含まれることが、本発明のポイントとなる。ブラックインクに含まれる被凝集体は、上記いずれかの構成成分であってもよいし、凝集剤含有カラーインクに含まれる凝集

剤により凝集される成分を、ブラックインクに別途含有させてもよい。

【0065】なお、ここで本発明において、「ブラックインクのいずれかの成分が凝集」とは、記録媒体上に重ねて印字されるブラックインクとカラーインクとの比率で、両者を混合した場合に、ブラックインク中に含まれるいずれかの成分が凝集することにより、ブラックインクに含まれるカーボンブラック(顔料)等の平均粒子径が増加する、もしくは、ブラックインク自体の粘度が増加することを意味し、元の平均粒子径もしくは粘度の2倍以上に増加することが好ましい。

【0066】凝集剤と被凝集体との関係としては、例えば、凝集剤がカチオン性の化合物であり、被凝集剤がアニオン性の化合物である関係、あるいは、逆に凝集剤がアニオン性の化合物であり、被凝集剤がカチオン性の化合物である関係、が挙げられる。

【0067】ブラックインクに含まれる被凝集体としては、カラーインクの少なくとも1色に含まれる後述の凝集剤により凝集される成分であれば、いかなるものでもよいが、具体的には、(1)カーボンブラック、(2)分散剤として添加される水溶性樹脂、および、(3)他のインク成分とは別に被凝集体として独立に添加される水溶性ポリマー、の3つが代表的なものとして挙げられる。

【0068】(1)被凝集体がカーボンブラックである場合
アニオン性のカーボンブラックとしては、既述のアニオン性親水基をもつ自己分散型顔料であるカーボンブラックが代表的なものとして挙げられる。その他、酸化処理等により、水中でアニオン性を示すカーボンブラックでもよい。カチオン性のカーボンブラックとしては、カチオン性親水基を有する自己分散型カーボンブラック等が挙げられる。

【0069】(2)被凝集体が水溶性樹脂である場合
アニオン性の水溶性樹脂としては、既述の親水性部を構成する α 、 β -エチレン性不飽和基を有する単量体として例示したいずれかの化合物を用いた共重合または単体重合体が代表的なものとして挙げられる。カチオン性の水溶性樹脂としては、カチオン性の官能基を有するモノマーを少なくとも含有する共重合体または単体重合体や、ポリエチレンジアミン、ポリアミン類、ポリアミド類等が挙げられる。

【0070】(3)被凝集体が別途添加される水溶性ポリマーである場合
アニオン性の水溶性ポリマーとしては、アニオン性の官能基を有するモノマーを少なくとも含有する共重合体または単体重合体等が挙げられる。カチオン性の水溶性ポリマーとしては、カチオン性の官能基を有するモノマーを少なくとも含有する共重合体または単体重合体等が挙げられる。

【0071】一方、カラーインクにはブラックインクに含まれる被凝集体と凝集する凝集剤を含むが、該凝集剤としては、ブラックインクと混合された時、ブラックインク中の被凝集体を凝集させ得る物質であれば、カラーインクの吐出性、保管安定性等の特性を損なわない範囲で使用できる。

【0072】カラーインク中に含まれる凝集剤の量は、使用する凝集剤の種類と記録媒体上のブラックインクの量との関係により適宜設定すればよく、一概に決められないが、全インク量に対し、0.01～5重量%の範囲とすることが好ましい。

【0073】被凝集体がアニオン性の場合、凝集剤としては、2価以上の陽イオンを生じる多価金属塩、カチオン性基を有するポリマー、および、その他の電解質が挙げられる。前記多価金属塩としては、アルミニウムイオン、バリウムイオン、カルシウムイオン、銅イオン、鉄イオン、マグネシウムイオン、マンガンイオン、ニッケルイオン、スズイオン、チタンイオン、亜鉛イオン等の多価金属イオンを含む化合物が挙げられる。詳しくは、上記多価金属イオンと、塩酸、臭酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、チオシアン酸や、酢酸、蔞酸、乳酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸、サリチル酸、安息香酸等の有機カルボン酸、および、有機スルホン酸等との塩の形で使用される。

【0074】前記多価金属塩としては、具体的には例えば、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸ナトリウムアルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、酸化バリウム、硝酸バリウム、チオアン酸バリウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、リン酸二水素カルシウム、チオシアン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、酢酸カルシウム、サリチル酸カルシウム、酒石酸カルシウム、乳酸カルシウム、フマル酸カルシウム、クエン酸カルシウム、塩化銅、臭化銅、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄、硫酸鉄、硝酸鉄、蔞酸鉄、乳酸鉄、フマル酸鉄、クエン酸鉄、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、塩化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、リン酸二水素マンガン、酢酸マンガン、サリチル酸マンガン、安息香酸マンガン、乳酸マンガン、塩化ニッケル、臭化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、硫酸スズ、塩化チタン、塩化亜鉛、臭化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等が挙げられる。

【0075】これらのなかでも、好ましくは、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マ

グネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸スズ、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸アルミニウム等が使用される。

【0076】前記カチオン性基を有するポリマーとしては、カチオン性の官能基を有するモノマー、例えば、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノメタアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノアクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等を少なくとも含有する共重合体または単独重合体やポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリアミド類等が好ましい。その他、各種の水溶性ポリマーが使用でき、例えば、グルコサミン、キトサン等のカチオン性糖質類、アクリル系ポリマー、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン等が挙げられる。

【0077】上記以外の前記「その他の電解質」としては、一価の電解質、疎水性のノニオン界面活性剤、疎水性のアニオン界面活性剤、疎水性の水溶性溶媒等が挙げられ、これらは、カーボンブラック中の被凝集体を凝集させるのに十分な量以上添加する。

【0078】前記一価の電解質としては、例えば塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム等の無機塩類や、酢酸、乳酸、安息香酸、クエン酸等の有機酸とアルカリ物質との塩等が挙げられる。前記疎水性のノニオン界面活性剤、あるいは、前記疎水性のアニオン界面活性剤としては、例えばHLBが10以下、好ましくは5以下の界面活性剤が挙げられる。前記疎水性の水溶性溶媒としては、例えばSP値が12以下、好ましくは10以下のものが挙げられる。

【0079】一方、被凝集体がカチオン性の場合、凝集剤としては、2価以上の陰イオンを生じる無機塩類あるいは有機塩類、アニオン性基を有するポリマー等が挙げられる。前記2価以上の陰イオンを生じる無機塩類あるいは有機塩類としては、硫酸、亜硫酸、リン酸、ホスホン酸や、蔞酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸等の有機カルボン酸、および、有機スルホン酸等との塩を含む化合物が挙げられる。また、被凝集体がアニオン性の場合として記載した、前記電解質類等も使用することができる。

【0080】ブラックインクに含まれる被凝集体と、カラーインクに含まれる凝集剤と、の組合せとしては、以下の組み合わせが、インクの安定性、黒画像の光学濃度等の点で好適なものとして挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0081】(1)ブラックインクに含まれる被凝集体が、アニオン性親水基をもつ自己分散型顔料であるカーボンブラックであり、カラーインクに含まれる凝集剤が、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシ

ウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸スズ、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸アルミニウムから選ばれる少なくとも1つである組み合わせ

【0082】(2)ブラックインクに含まれる被凝集体が、アニオン性親水基をもつ水溶性ポリマーであり、かつブラックインクに自己分散型顔料であるカーボンブラックを含み、カラーインクに含まれる凝集剤が、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸スズ、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸アルミニウムから選ばれる少なくとも1つである組み合わせ

【0083】(3)ブラックインクに含まれる被凝集体が、アニオン性親水基をもつ水溶性ポリマーであり、かつブラックインクに自己分散型顔料でない一般のカーボンブラックを含み、カラーインクに含まれる凝集剤が、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸スズ、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸アルミニウムから選ばれる少なくとも1つである組み合わせ

【0084】(インクの物性)本発明に用いられるインクは、普通紙表面における乾燥時間が5秒以下であることが必須である。普通紙表面における乾燥時間が5秒を超えると、不規則な滲みや色間の滲みが発生しやすく、また印字面に用紙が重なりと用紙の裏面にインクが移り不具合が生じる。

【0085】なお、本発明において、「普通紙表面における乾燥時間」とは、一般のインクジェット記録装置により各色のインクのベタ画像を普通紙表面に印字した際に、印字してから、印字画像に対して紙を重ね画像が転写されなくなるまでの時間をいう。ここで普通紙とは、コピー用紙、上質紙、レポート用紙、ノート等一般に普通紙として使用されるものを指し、例えば、FX-L紙(富士ゼロックス社製)、4024紙(ゼロックス社製)等が挙げられる。普通紙表面におけるインクの乾燥時間を速めるためには、インクの粘度や表面張力を低下させたり、既述の如くインクに界面活性剤を適宜添加すればよい。

【0086】本発明に用いられるインクの表面張力としては、40mN/m以下であることが好ましく、より好ましくは25~38mN/mの範囲に調整される。さらに好ましい組合せは、ブラックインクが25~35mN/m、カラーインクが28~38mN/mである。インクの表面張力が40mN/mを超えると、インクの乾燥時間が長くなったり、黒画像の定着強度が劣化する問題が発生しやすくなる。

【0087】本発明に用いられるブラックインク中の分散粒子(主として、カーボンブラックの粒子)の数平均

粒子径としては、好ましくは15~100nm、より好ましくは15~70nm、さらに好ましくは15~60nmの範囲に調整される。数平均粒子径が15nm未満ではブラックインクの粘度が高くなりやすく、目詰まりが発生しやすくなる。一方、100nmを超えると、ブラックインクの保存安定性が低下しやすい。

【0088】ここで、本発明において分散粒子の粒子径は、マイクロトラックUPA粒度分析計 9340(Leeds & Northrup社製)を用い、測定対象となるブラックインクを希釈しないで、そのまま測定した場合と定義する。なお、測定時に入力するパラメーターとして、粘度には、測定対象となるブラックインクの粘度を、分散粒子の密度には、カーボンブラックの密度を使用する。

【0089】本発明に用いられるブラックインク1リットル中に含まれる粒子径0.5μm以上の粒子(主として、カーボンブラックの粒子)の数としては、好ましくは 7.5×10^{10} 個以下、より好ましくは 5×10^{10} 個以下に調整される。0.5μm以上の粒子の数が、 7.5×10^{10} 個を超えると印字の信頼性が低下しやすい。

【0090】ここで、本発明において0.5μm以上の粒子数は、Accusizer(登録商標)770 Optical Particle Sizer(Particle Sizing Systems社製)を測定装置として用いた値と定義する。該測定装置は、測定部を通過する粒子を光学的手法を用いて検出するものである。

【0091】測定は、測定対象となるブラックインク2μlを測定セル中に入れ、所定の測定法に従って行い、1リットル中の値に換算した。インクに使用する顔料(カーボンブラック)分散体は、水分散体の状態もしくはインク組成にした後、遠心分離、濾過等の方法により粒子径0.5μm以上の粒子数の低減することができる。

【0092】本発明に用いられるインクの粘度としては、1.5~5.0mPa・sの範囲に調整することが好ましく、1.5~3.5mPa・sの範囲に調整することがより好ましい。インクの粘度が1.5mPa・sよりも小さい場合には、インクの吐出安定性が低下する。一方、インクの粘度が10mPa・sより大きい場合には、吐出力が低下し、目詰まりした場合に回復し難い等の問題が生じ易い。

【0093】本発明に用いられるインクの導電率としては、インクに添加される物質により変わり一概には言えないが、ブラックインクは一般に0.05~0.4S/m、好ましくは0.07~0.3S/mの範囲に調整され、カラーインクは一般に0.05~2S/m、好ましくは0.07~1.5S/mの範囲に調整される。導電率がこれらを外れると、インクの保存安定性が劣化し易い。

【0094】本発明に用いられるインクのpHとしては、6.0～11.0が好ましく、より好ましくは7.5～9.0である。pHが6.0未満では、ノズル先端で目詰まりしやすく、11.0を超えるとヘッド構成部材を腐食あるいは溶解し易くなる。

【0095】(インクの調製方法)本発明に用いられるインクは、インクの構成成分を混合することで調製される。特に、色剤が顔料(カーボンブラックを含む)の場合、分散剤が所定量入った水溶液に所定量の顔料を添加し、十分攪拌後、分散機を用いて分散を行い、遠心分離等で粗大粒子を除いた後、所定の溶媒、添加剤等の各成分を加えて攪拌混合し、さらに濾過することで調製することができる。この際、顔料の濃厚分散体を作製し、インク調製時に希釈する方法も使用できる。あるいは、所定の溶媒、水、分散剤を混合後、顔料を添加した上で、分散機を用いて分散させてもよい。

【0096】上記分散機としては、市販のものいずれのものを用いてもよい。例えば、コロイドミル、フロージェットミル、スラッシャーミル、ハイスピードディスペンザー、ボールミル、アトライター、サンドミル、サンドグライNDER、ウルトラファインミル、アイガーモーターミル、ダイノミル、パールミル、アジテータミル、コボルミル、3本ロール、2本ロール、エクストリューダー、ニーダー、マイクロフルイダイザー、ラボラトリーホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー等が挙げられ、これらを単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。

【0097】顔料を分散する工程では、以上のように各種の攪拌、分散装置が使用できるが、ガラス、セラミック、金属等のボール或いはビーズ等のいわゆる分散メディアを使用する分散機を使用すると、顔料の粉碎、分散工程で分散メディアおよび分散容器の摩耗により、無機不純物が顔料分散液やインク中に大量に混入する場合が多い。したがって、分散メディアを用いない分散装置の使用が望ましい。特に超音波ホモジナイザーおよび/または高圧ホモジナイザーによって分散するのが好ましい。超音波ホモジナイザーで分散する際、真空引き、加温、市販の脱泡/脱気装置等により脱泡および脱気を行ってから分散するのが望ましい。分散メディアを使用する分散装置を使った場合は、必要に応じ、混入した無機不純物の除去を行う。

【0098】分散後、遠心分離による粗大粒子除去を行うことが好ましい。必要に応じろ過等により粗大粒子を除去した後に、所定の溶媒、添加剤等を加えて攪拌混合後濾過を行い、インクとする。または、分散処理した顔料の水分散体と所定の溶媒、添加剤等を加えて攪拌混合後分散処理、遠心分離、ろ過等により粗大粒子を除去してもよい。

【0099】[カラーインクセット]本発明のインクジェット記録用カラーインクセットは、以上説明したブラ

ックインクおよび少なくともシアン、マゼンタ、および、イエローの3色のカラーインクを含むものであり、さらにカラーインクの少なくとも1色は既述の凝集剤含有カラーインクである。勿論、カラーインクの少なくとも2色以上が凝集剤含有カラーインクであってもよいし、全ての色のカラーインクが凝集剤含有カラーインクであってもよい。

【0100】[インクジェット記録方法]本発明のインクジェット記録方法は、上記本発明のインクジェット記録用カラーインクセットの各インクを被記録材表面に飛翔させて印字し、フルカラー画像を記録するインクジェット記録方法であって、ブラックインクの印字領域に、少なくとも1色の凝集剤含有カラーインクを印字することを特徴とする。なお、勿論本発明において「印字」とは、文字を記録することのみならず、被記録媒体に文字、絵、記号、模様、写真等あらゆる画像を記録すること全てを含む概念である。

【0101】ブラックインクの印字領域に印字する凝集剤含有カラーインクは、ブラックインクの印字に先立って、あるいはブラックインクの印字の後に印字することができるが、ブラックインクの印字に先立って印字することが望ましい。ブラックインクの印字領域に印字する凝集剤含有カラーインクの量としては、本発明の効果を発揮する範囲であれば限定はされないが、ブラックインクの印字量より少ないことが望ましい。印字量が多すぎると、被記録材である用紙の変形や、裏面にインクが抜けてしまう現象が発生し易くなる。

【0102】本発明のインクジェット記録方法は、インク液滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて記録を行うインクジェット記録方法に適用されるが、ブラックインクおよびカラーインクについて、吐出したインク滴1個(1ドロップ)当たりのインク量(ドロップ滴量)が20ng以下であることが好ましく、特に15ng以下であることがより好ましく、1～15ngの範囲であることがさらに好ましい。また、ブラックインクの1個のインク滴量がカラーインクの1個のインク滴量より多いことが好ましい。本発明のインクジェット記録用インクは、1個のインク滴量をこれら範囲とすることで、インクの乾燥性を損なわずに高画質の画像が得られるという本発明の効果を高い次元で獲得することができる。一方、上記範囲から外れたインク滴量で印字した場合、画質の改善効果が少なくなる。

【0103】本発明のインクジェット記録方法は、通常のインクジェット記録装置は勿論、インクの紙への定着を補助するためのヒーター等を搭載した記録装置や、中間転写機構を搭載し、中間体にインクを印字後、紙等の被記録体に転写する記録装置に適用することもできる。本発明のインクジェット記録方法に好ましく適用される記録方式としては、インクを加熱して気泡を形成および成長させることにより生じる圧力を利用してインク液滴

を形成する、いわゆる熱インクジェット方式である。

【0104】図1に、熱インクジェット方式のインクジェット記録方法に用いられる記録ヘッドの一例を示す。図1(B)は正面図、図1(C)は平面図、図1(A)は図1(B)および図1(C)の点線a bに沿った断面図である。なお、図1において、矢印A方向は高さ方向を、矢印B方向は奥行き方向を、矢印C方向は長さ方向をそれぞれ示す。

【0105】記録ヘッド10は、シリコン基板12Bの矢印A側の表面に、ポリイミド樹脂で形成された接着層22がエポキシ樹脂により接着され、さらにその矢印A側表面にシリコンからなるインク流路基板12Aがエポキシ樹脂により接着されて構成されている。インク流路基板12Aは、インク流路を形成し得るように予め形成されており、パターンニングされた接着層22と共に、第1流路14、第2流路18および連通路16、20を形成している。

【0106】第1流路14は、高さ方向(矢印A方向)と平行であり、且つ上面12Aから本体12の高さ方向の略中央まで達し、奥行き方向(矢印B方向)と平行な連通路16と連通している。また、連通路16は、高さ方向(矢印A方向)と平行な連通路20と連通している。さらに、連通路20は、吐出口26まで連通する第2流路18と連通している。したがって、記録ヘッド10では、第1流路14、連通路16、20および第2流路18が、全体としてインク流路を形成しており、第2流路18の正面側が吐出口26となっている。

【0107】第2流路18を矢印C方向と矢印B方向の各成分を含む平面で切り出した断面形状は、三角形となっており、そのままの形状で吐出口26と連通しているため、吐出口26の正面形状も三角形となっている。第2流路18の中途において、接着層22に直方体状の切欠き22Aが形成されており、切欠き22A内には図示しないコントローラに接続された加熱手段としての発熱体24が配置されている。

【0108】第2流路18に位置するインクは、第2流路18の中途に配置された発熱体24により加熱され急激に気泡が生じ、これにより吐出口26から押し出され、インク滴となって吐出され、不図示の被記録媒体まで飛翔する。前記気泡は、急激に萎み、第1流路14、連通路16および20を経由して、吐出された分のインクが補充される。

【0109】発熱体24の加熱は、記録信号に応じて複数のパルスを印加することにより行うことができ、複数のパルス印加によりインクに熱エネルギーを作用させて1個のインク滴を形成するものであることが望ましい。なお、目詰まり防止のために、記録を行わないときに、インク滴を予備吐出させてもよい。

【0110】以上、本発明のインクジェット記録方法が適用される熱インクジェット記録方式の記録装置の記録

ヘッドの構成を挙げて説明したが、本発明のインクジェット記録方法が適用される記録ヘッドの構成は、これに限定されるものではない。

【0111】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。

〔顔料分散液の調製〕

(顔料分散液1) CAB-O-JET300(キャボット社製、自己分散性指標100%)に純水を加えて、顔料濃度10重量%に希釈してから、8000rpmで30分間遠心分離処理して、顔料分散液を得た。この顔料分散液の一部をサンプリングし、これをドライアップすることで顔料分を算出し、得られた結果から、顔料濃度が8重量%になるように純水を加え、顔料分散液1を調製した。

【0112】(顔料分散液2)

・スチレン/メタクリル酸共重合体(共重合比50/50(mol)、重量平均分子量7500): 17.4重量部

・NaOH(酸価に対し95%中和): 4重量部

・純水: 78.6重量部

上記組成の混合物を約50℃に加熱して攪拌し、溶解した後、1μmのメンブランフィルターでろ過し、分散剤水溶液を得た。

【0113】得られた分散剤水溶液30重量部に、純水190重量部を加え攪拌した後、カーボンブラック(Monarch 800、キャボット社製、自己分散性指標0%)30重量部を攪拌しながら加え、さらに30分間攪拌後、超音波ホモジナイザー(出力300W)で30分間処理した。その後、純水を50重量部加え攪拌後、8000rpmで30分間遠心分離処理することにより、顔料分散液を得た。この顔料分散液の一部をサンプリングし、これをドライアップすることで顔料分を算出し、得られた結果から、顔料濃度が8重量%になるように純水を加え、顔料分散液2を調製した。

【0114】(顔料分散液3) 純水100重量部にポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールブロックコポリマー(分子量3000)6重量部を加え攪拌後、シアン顔料(C. I. Pigment Blue 15:3、自己分散性指標0%)30重量部を攪拌しながら加え、30分間攪拌後、超音波ホモジナイザー(出力300W)で30分間処理した。その後、純水を100重量部加え攪拌後、8000rpmで30分間遠心分離処理することにより、顔料分散液を得た。この顔料分散液の一部をサンプリングし、これをドライアップすることで顔料分を算出し、得られた結果から、顔料濃度が8重量%になるように純水を加え、顔料分散液3を調製した。

【0115】(顔料分散液4) シアン顔料に代え、マゼンタ顔料(C. I. Pigment Red 122、

自己分散性指標0%)を使用した以外は、顔料分散液3と同様にして顔料分散液4を調製した。

【0116】(顔料分散液5)シアン顔料に代え、イエロー顔料(C. I. Pigment Yellow 5、自己分散性指標0%)を使用した以外は、顔料分散液4と同様にして顔料分散液5を調製した。

【0117】[インクの調製]下記表1に示した成分を混合攪拌後、

表1

	ブラックインク				シアンインク			マゼンタインク			イエローインク		
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	1	2	3
顔料・染料の別	顔料	顔料	顔料	顔料	染料	顔料	染料	染料	顔料	染料	染料	顔料	染料
顔料分散液1	37.5	—	37.5	37.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
顔料分散液2	—	37.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
顔料分散液3	—	—	—	—	—	37.5	—	—	—	—	—	—	—
顔料分散液4	—	—	—	—	—	—	—	—	37.5	—	—	—	—
顔料分散液5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37.5	—
DB199	—	—	—	—	3	—	3	—	—	—	—	—	—
AR52	—	—	—	—	—	—	—	2.5	—	2.5	—	—	—
DY144	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	2
DEG	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
BCBT	—	—	—	—	4.5	—	4.5	4.5	—	4.5	4.5	—	4.5
尿素	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
界面活性剤	1.5	1	1.5	—	—	1	—	—	1	—	—	1	—
硝酸カルシウム・4水和物	—	—	—	—	3	—	—	3	—	—	3	—	—
酢酸マグネシウム・4水和物	—	—	—	—	—	1	—	—	1	—	—	1	—
アニオンポリマー	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BIT	0.02	0.02	0.02	0.02	—	0.02	—	—	0.02	—	—	0.02	—
水	34.98	35.48	33.98	36.48	63.5	34.48	66.5	64	34.48	67	64.5	34.48	67.5

【0119】※上記表1中、各記号は以下の略号である。

DB: C. I. ダイレクト ブルー

AR: C. I. アシッド レッド

DY: C. I. ダイレクト イエロー

DEG: ジエチレングリコール

BCBT: ジエチレングリコールモノブチルエーテル

界面活性剤: アセチレングリコールのポリオキシエチレン付加物

アニオンポリマー: スチレン/メタクリル酸共重合体(分子量7000)のナトリウム塩

BIT: 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

【0120】[インクの物性評価]これらのインクについて、以下の物性の測定を行い評価した。結果を下記表2にまとめて示す。

(インクの表面張力) 23℃、55%RHの環境において、ウィルヘルミー型表面張力計を用いて、各インクの表面張力を測定した。

①顔料インクについては1N-NaOHでpHを8に調整し、ポアサイズ2μmのメンブレンフィルターで濾過して、

②染料インクについては1N-NaOHでpHを7に調整し、ポアサイズ0.45μmのメンブレンフィルターで濾過して、各インクを調製した。

【0118】

【表1】

【0121】(インク粘度) レオマット115 (Contraves製) を測定装置として用い、測定対象となる各インクを測定容器に入れ、前記測定装置における所定の方法で測定装置に装着し、インク粘度の測定を行った。このとき、測定条件としては、測定温度23℃、せん断速度は1400 s⁻¹とした。

【0122】(インクの乾燥時間) 試作したインクジェット記録装置(熱インクジェット方式、ブラックインクのドロップ滴量15 ng、カラーインクのドロップ滴量7 ng、シングルパルス印字: パルス幅2.75 μs、下記インクジェット記録装置2と同一)により、各色のインクのベタ画像を、FX-L紙(富士ゼロックス社製)および4024紙(ゼロックス社製)の表面に印字した際に、印字してから、印字画像に対してそれぞれの紙を重ね画像が転写されなくなるまでの時間を測定した。

【0123】

【表2】

表 2

	インク表面張力 (mN/m)	インク粘度 (mPa・s)	インクの乾燥時間 (秒)	
			F X - L 紙	4 0 2 4 紙
ブラックインク 1	30	2.3	<3	<3
ブラックインク 2	30	2.5	<3	<3
ブラックインク 3	30	2.8	<3	<3
ブラックインク 4	62	2.2	25	35
シアンインク 1	36	2.7	<3	<3
シアンインク 2	30	2.7	<3	<3
シアンインク 3	36	2.1	<3	<3
マゼンタインク 1	37	2.5	<3	<3
マゼンタインク 2	29	2.2	<3	<3
マゼンタインク 3	37	2.5	<3	<3
イエローインク 1	38	2.4	<3	<3
イエローインク 2	30	2.1	<3	<3
イエローインク 3	38	2.4	<3	<3

【0124】＜実施例 1～6 および比較例 1～3＞上記得られた各インクを下記表 3 に示すように組み合わせてインクセットを作製し、さらに、当該インクセットを下記表 3 に示すような組み合わせでインクジェット記録装置に設置し、F X - L 紙（富士ゼロックス社製）および

4024 紙（ゼロックス社製）に対して、印字を行った。印字画像は、下記画像評価に供する画像とした。

【0125】

【表 3】

表 3

	インクの種類				重ね印 字密度 (%)	印字装置
	ブラック	シアン	マゼンタ	イエロー		
実施例 1	1	1	1	1	50	2
実施例 2	2	1	1	1	50	2
実施例 3	3	1	1	1	25	1
実施例 4	1	2	2	2	50	1
実施例 5	2	2	2	2	70	1
実施例 6	3	2	2	2	40	1
比較例 1	2	3	3	3	50	2
比較例 2	2	1	1	1	0	2
比較例 3	4	1	1	1	50	1

【0126】上記表 3 中、重ね印字密度 (%) とは、ブラックインクの印字領域に印字するカラーインクの総印字量を、ベタ印字が 100% としたときの量で表すものである。なお、3 色のカラーインクの使用比率は、同じになるように設定した。また、上記表 3 中のインクジェ

ット記録装置は、試作品であり、下記表 4 に示す仕様のものである。

【0127】

【表 4】

表 4

インクジェット 記録装置		1	2
印字方式		熱インクジェット方式	熱インクジェット方式
ドロッパー	ブラックインク	38 ng	15 ng
	カラーインク	20 ng	7 ng
印加パルス		複数パルス印字 (パルス幅 0.75 μs) (メインパルス幅 2.0 μs)	シングルパルス印字 (パルス幅 2.75 μs)

【0128】（画像評価）上記各実施例および比較例で得られた画像について、以下の評価を行った。結果を下記表 5 にまとめて示す。

（1）画像濃度

得られた画像のベタ印字部について、光学濃度計 X-Rite MODEL 404 (X-Rite 社製) を用い

て画像濃度を測定した。評価基準は以下の通りである。

◎：1.4以上

○：1.3以上1.4未満

△：1.2以上1.3未満

×：1.2未満

【0129】(2)色間しみ

得られた画像のうち、ブラックインクとイエローインク、シアンインクとイエローインク、マゼンタインクと

イエローインク、がそれぞれ隣接するベタ画像における、色境界部のしみについて官能評価を実施した。評価基準は以下の通りである。

○：しみは認められない

△：しみは認められるが許容できる

×：しみが激しい

【0130】

【表5】

表5

	(1) 画質濃度		(2) 色間しみ	
	FX-L紙	4024紙	FX-L紙	4024紙
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	◎	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	◎	○	○	○
比較例1	△	×	○	○
比較例2	△	×	○	○
比較例3	◎	○	△	△

【0131】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用インクセットおよびこれを用いたインクジェット記録方法によれば、高速で乾燥し、かつ高濃度の黒画像が得られることから、高品位のカラー画像の印字が可能となる。

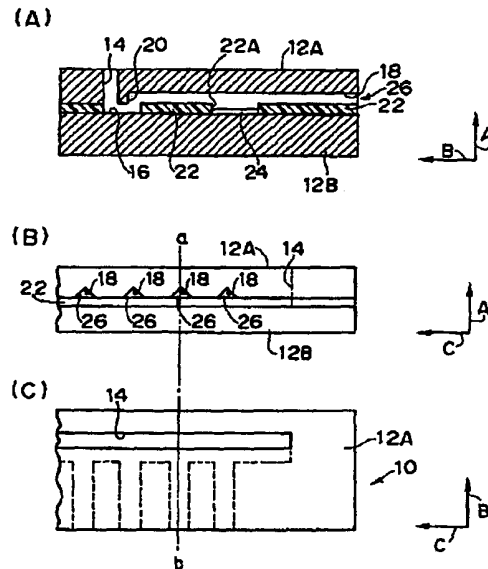
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のインクジェット記録方法が適用される記録ヘッドの一例を示すものであり、(B)は正面図であり、(C)は平面図であり、(A)は、(B)および(C)の点線a-bに沿った断面図である。

【符号の説明】

10 記録ヘッド
12A インク流路基板
12B シリコン基板
14 第1流路
16, 20 連通路
18 第2流路
22 接着層
24 発熱体
26 吐出口

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 一澤 信行
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(72)発明者 平岡 英輔
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(72)発明者 山下 嘉郎
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(72)発明者 橋本 健
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02
2H086 BA53 BA55 BA59 BA60
4J039 AB01 AD03 AD06 AD09 AD10
AD12 AD14 AD20 AE08 BA04
BA10 BA11 BA17 BA19 BC07
BC10 BC11 BC14 BC15 BC19
BC24 BC25 BC29 BC35 BC36
BC54 BC73 BC75 BC79 BE01
BE02 BE12 BE22 BE28 BE29
CA06 DA07 EA10 EA41 EA46
GA24